

ГАЗЫ И ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ В КРИОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

УДК: 551.341
DOI: 10.15372/KZ20240404
EDN: FLPUOC

**МЕТОДИКА ОПЕРАТИВНОЙ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ
ГИДРАТООБРАЗУЮЩИХ ГАЗОВ НА СОДЕРЖАНИЕ НЕКЛАТРАТНОЙ ВОДЫ
В ГРУНТОВЫХ СРЕДАХ**

В.А. Истомин^{1,2,*}, Д.В. Сергеева², Е.М. Чувилин², Б.А. Буханов², Н.С. Соколова²

¹ООО “Газпром ВНИИГАЗ”, 195112, Санкт-Петербург, Малоохтинский просп., 45А, Россия

²Центр науки и технологий добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий,
121205, Москва, Большой бульвар, 30/1, Россия

*Автор для контакта; e-mail: vlistomin@yandex.ru

Природные газовые гидраты существуют в пористых средах в условиях повышенных давлений и пониженных температур, включая криолитозону Земли. Особый интерес в исследовании природных газогидратов представляет развитие методов оперативного расчета фазовых равновесий гидратов в грунтовых средах, в том числе равновесного содержания жидкой фазы (неклатратной) воды, которая аналогична незамерзшей воде в мерзлых грунтах. В работе приводятся термодинамические соотношения для расчета содержания неклатратной воды в грунтовых средах при заданных термобарических условиях с использованием экспериментальных данных по зависимости активности поровой воды от ее влажности. Показано, что при фиксированной температуре с возрастанием давления газа содержание неклатратной воды резко уменьшается по степенному закону. Результаты термодинамического расчета хорошо согласуются с измерениями содержания неклатратной воды в грунтовых системах прямым (контактным) методом. Установлено, что при температурах ниже 0 °С содержание неклатратной воды в каолининовой глине и песчано-глинистых грунтах с повышением давления метана от 2.3 до 11 МПа снижается более чем в 2 раза. Полученные соотношения позволяют проводить пересчет содержания неклатратной воды при переходе от одного гидратообразующего газа к другому, а также данных по температурной зависимости незамерзшей воды от содержания неклатратной воды. Развиваемый подход может быть применен для различных гидратообразующих газов и их смесей.

Ключевые слова: газовые гидраты, дисперсные породы, поровая вода, фазовые равновесия, неклатратная вода, незамерзшая вода, лед, термодинамические расчеты.

Ссылка для цитирования: Истомин В.А., Сергеева Д.В., Чувилин Е.М., Буханов Б.А., Соколова Н.С. Методика оперативной оценки влияния давления гидратообразующих газов на содержание неклатратной воды в грунтовых средах // Криосфера Земли, 2024, т. XXVIII, № 4, с. 39–51. DOI: 10.15372/KZ20240404. EDN: FLPUOC.

**METHOD OF RAPID ESTIMATION OF THE EFFECT OF THE HYDRATE-FORMING GAS PRESSURE
ON NONCLATHRATED WATER CONTENT IN SOILS**

V.A. Istomin^{1,2,*}, D.V. Sergeeva², E.M. Chuvilin², B.A. Bukhanov², N.S. Sokolova²

¹Gazprom VNIIGAZ LLC, Malokhtinsky prosp. 45A, St. Petersburg, 195112 Russia

²Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology,
Bolshoi Boulevard 30/1, Moscow, 121205 Russia

*Corresponding author; e-mail: vlistomin@yandex.ru

Natural gas hydrates exist in porous media under high pressure and low temperature conditions, including permafrost. The development of methods for calculating the phase equilibria in hydrate-bearing soils and sediments is of great interest. This includes the equilibrium content of nonclathrated water, as pore water in equilibrium with pore hydrate and under given thermobaric conditions. Nonclathrated water is similar to unfrozen water in frozen soil. The current study focuses on thermodynamic relationships for calculating nonclathrated water content in soil under certain thermobaric conditions based on experimental data of pore water activity and soil water content. It has been shown that at a constant temperature the nonclathrated water content decreases sharply according to a power law as gas pressure increases. The results of thermodynamic calculations are in agreement with direct measurements of nonclathrated water in soil systems using the contact method. Thus, at temperatures below 0 °C, the nonclathrated water content decreases by more than two times in kaolinite clay and in sandy clayey soils with an increase in methane pressure from 2.3 to 11 MPa. The obtained relationships allow

us to recalculate the nonclathrated water content after transition from one hydrate-forming gas to another, as well as calculate nonclathrated water content using the unfrozen water content curve at different temperatures. Developed thermodynamic approach can be applied to various hydrate-forming gases and their mixtures.

Keywords: gas hydrates, sediments, pore water, phase equilibria, nonclathrated water, unfrozen water, ice, thermodynamic calculations.

ВВЕДЕНИЕ

Влияние пористой среды на фазовые равновесия газовых гидратов в России изучается с 1960-х гг. Так, уже самые первые экспериментальные данные, полученные Ю.Ф. Макогоном [1974], показали, что термобарические равновесные условия гидратообразования в пористой среде могут отличаться от гидратообразования в свободном объеме. Для оценки влияния различных пористых сред, включая дисперсные грунты, на газогидратные равновесия в термодинамическую модель был добавлен новый параметр – радиус капилляра, при допущении, что пористая среда может быть описана как система капилляров с некоторым средним радиусом. Как правило, для гидрофильных капилляров значение $\cos \theta$ принималось равным единице (θ – краевой угол). Такая простейшая модель позволила рассчитать величину температурного сдвига кривой гидратообразования при заданном давлении в зависимости от среднего радиуса капилляров, в которых и находится поровая вода. Сдвиг температуры гидратообразования увеличивается при уменьшении радиуса капилляра. Дальнейший шаг в описании гидратных равновесий в пористой среде заключался в задании структуры порового пространства грунтовой системы как определенного распределения (от узкого до широкого) капилляров по размерам. По этому распределению можно определить термодинамические свойства поровой воды, рассчитать сдвиг гидратного равновесия от влажности образца, а также сопоставить расчеты с экспериментальными измерениями [Мельников, Нестеров, 2001; Handa, Stupin, 1992; Clarke et al., 1999; Uchida et al., 1999, 2002, 2004; Klauda, Sandler, 2001; Wilder et al., 2001; Seo et al., 2002; Smith et al., 2002, 2004; Anderson et al., 2003; Kang et al., 2008; Li et al., 2008; Chen et al., 2010; Lee, Seo, 2010]. Такой подход, на наш взгляд, имеет в основном методическое значение [Истомин и др., 2015] из-за неполного соответствия модели распределенных по размерам капилляров реальным грунтовым системам, а также из-за несовершенства методики прямого экспериментального измерения сдвига гидратного равновесия в барокамере. Однако для специально приготовленных модельных пористых сред с искусственно полученными капиллярами и очень узким их распределением по размерам такой подход оказывается вполне приемлемым [Истомин и др., 2015; Uchida et al., 1999; Istomin et al., 2017].

Важно отметить, что в простой капиллярной модели сдвиг гидратного равновесия не зависит от влажности образца пористой среды (в широком диапазоне влажностей), что заведомо не может выполняться для реальных грунтовых систем. Это представляется вполне очевидным, исходя из аналогии с незамерзшей водой: содержание незамерзшей воды в образце является функцией температуры, поскольку температурный сдвиг фазового равновесия “лед–поровая вода” определяется содержанием воды в образце. Поэтому по аналогии с понятием незамерзшей воды в многолетнемерзлых грунтах в работах [Chuvilin et al., 2011; Chuvilin, Istomin, 2012] было введено новое понятие *неклатратной воды* в грунтовой системе, находящейся в равновесии с газовым гидратом и газом-гидратообразователем при заданных термобарических условиях.

Содержание неклатратной воды в гидратонасыщенных пористых средах зависит от ряда факторов: давления, температуры, состава газа, минерализации поровой воды. Следует отметить, что в отличие от незамерзшей воды понятие неклатратной воды применимо как к отрицательным, так и к положительным температурам. Так же как и незамерзшая вода в мерзлых породах, неклатратная вода может оказывать существенное влияние на физико-химические и механические свойства мерзлых и гидратосодержащих коллекторов. В настоящее время термин “неклатратная вода” уже активно используется в литературе [Hansen et al., 2016; Sell et al., 2018; Yakushev, 2019].

Что касается экспериментального определения сдвига гидратного равновесия в пористых средах, то традиционный подход состоит в изучении этого равновесия в гидратной камере в зависимости от влажности образцов, подобно изучению гидратных равновесий в свободном объеме. Особо отметим, что для получения более-менее достоверных результатов здесь необходимо преодолеть ряд технических трудностей, связанных с получением гидратов непосредственно в пористой среде (см., например, методику эксперимента в [Uchida et al., 2004]), при этом точность измерений остается не очень высокой. В настоящее время традиционная методика исследования гидратных равновесий в пористых средах продолжает развиваться [Cnocob..., 2010; Chong et al., 2016; Zarifi et al., 2016; Liu et al., 2018; Park et al., 2018; Zhou et al., 2019; Em

et al., 2020; Zhang, Taboada-Serrano, 2020; Azimi *et al.*, 2021; Liang *et al.*, 2021; Zaripova *et al.*, 2021], однако в ее рамках затруднительно, по нашему мнению, гарантировать получение прецизионных результатов.

Принципиально новый подход к экспериментальному изучению содержания неклатратной воды в реальных грунтовых системах был разработан в работах [Способ..., 2010; Chuvilin *et al.*, 2008; Method..., 2010] по аналогии с контактным методом определения незамерзшей воды в грунтовой системе. Метод определения содержания неклатратной воды, т. е. поровой воды в дисперсной среде, равновесной с газовым гидратом, заключается в следующем. Предварительно высушенный и взвешенный образец дисперсной среды размещают между двумя пластинами льда или льдосодержащего грунта в непосредственном контакте с ними, затем образец вместе с пластинами льда или льдосодержащего грунта помещают в барокамеру при заданной отрицательной температуре, напускают газ-гидратообразователь до давления, превышающего давление трехфазного равновесия “лед–газ–гидрат”, выдерживают образец в барокамере до его равновесного насыщения водой, снижают давление газа в барокамере до атмосферного, извлекают образец, взвешивают его, по разности массы образца до и после опыта находят равновесное содержание воды в образце. Оригинальность подхода состоит в том, что грунт первоначально контактирует не с пластинкой гидрата, а с пластинкой льда, но при этом изучается именно равновесие поровой воды с гидратом при заданном давлении газа-гидратообразователя. Это объясняется тем, что поверхность льда в барокамере покрывается пленкой гидрата, поэтому насыщение пористой среды поровой водой осуществляется только до достижения равновесия с гидратом. Следует подчеркнуть, что предложенный метод практически был реализован нами не только при отрицательных, но и с некоторыми модификациями при положительных температурах.

Отметим, что разработанный метод определения неклатратной воды в гидратосодержащих пористых средах достаточно трудоемок и занимает много времени: эксперимент может длиться несколько недель, что характерно и для контактного метода по определению незамерзшей воды. Поэтому для грунтовых систем заслуживает внимания развитие более оперативного подхода, в котором термодинамические свойства поровой воды (активность) непосредственно измеряются в зависимости от ее содержания в образце грунта. А полученные данные по активности поровой воды в образцах в зависимости от их влагосодержания позволяют далее проводить термодинамические расчеты содержания поровой воды при равновесии не только со льдом (см. работы по экспресс-

методу определения кривой незамерзшей воды [Истомин и др., 2017; Способ..., 2018; Чувилин и др., 2020; Chuvilin *et al.*, 2008; Method..., 2010]), но и с газами и газовыми гидратами.

Указанный подход ниже развивается для фазовых равновесий газовых гидратов с поровой водой грунтовых систем. Первоначально он был разработан для определения температурного сдвига гидратного равновесия при фиксированном давлении [Истомин и др., 2009; Chuvilin, Istomin, 2012; Istomin *et al.*, 2015]. В этих работах подробно рассматривался температурный сдвиг гидратного равновесия ΔT при постоянном давлении как функции влажности образца и активности поровой воды с использованием численных методов расчета, без выписывания в явном виде аналитических термодинамических соотношений. Тогда как основная задача настоящей работы – получение аналитических термодинамических зависимостей по влиянию давления гидратообразующего газа на содержание поровой (неклатратной) воды в образце, находящемся в равновесии с газогидратами при заданной температуре. При этом давление газа P должно быть больше давления гидратообразования P_{eq} , соответствующего равновесию газового гидрата с объемной водой (или льдом) при данной температуре.

Оценка влияния давления газа-гидратообразователя на содержание неклатратной воды

Для описания термодинамических свойств поровой воды будем использовать активность воды $a(T, W)$, которая зависит от содержания воды в образце и температуры:

$$a = \frac{P_{\text{wпор}}}{P_{\text{w}}}, \quad (1)$$

где $P_{\text{wпор}}$ – давление водяного пара над образцом с содержанием воды W (массовая доля воды по отношению к сухому образцу); P_{w} – давление насыщенного водяного пара над объемной водой (МПа или Па).

Экспериментальное определение активности поровой воды $a(T, W)$ в зависимости от содержания воды W в грунте (в % к сухой навеске) при комнатной или близкой к комнатной температуре и атмосферном давлении можно проводить различными методами. Наиболее оперативным методом является измерение температуры точки росы воздуха при атмосферном давлении, приведенного в равновесие с содержащим воду образцом грунта, и последующим пересчетом на активность поровой воды.

Методика измерения активности поровой воды в грунтовых системах подробно описана в работах [Чувилин и др., 2020; Chuvilin *et al.*, 2022]. Определение активности проводится на приборах

типа WP4, разработанных компанией Decagon Devices (США). Для этого в измерительную чашку прибора (с внутренними размерами: диаметр 3.8 см, высота 1.0 см) помещаются образцы грунта с заданной влажностью. После начального определения активности воды в грунтовом образце проводится его ступенчатое подсушивание с последующим измерением активности. В целом на грунтовом образце рекомендуется выполнять не менее 6–7 измерений активности при различных значениях влажности. Время, необходимое для одного измерения в приборах WP4, составляет около 30 мин.

Активность поровой воды во влажном образце a зависит как от содержания воды в образце, так и от его температуры. Но в первом приближении зависимостью активности поровой воды от температуры (при фиксированном значении влажности W) можно пренебречь. Однако это допущение становится не вполне справедливым при небольших значениях влажности W пористой среды, особенно при наличии глинистой составляющей с раздвижным каркасом (т. е. для межслоевой формы связанной воды).

Содержание неклатратной воды в отличие от незамерзшей воды, как будет показано ниже, сильно зависит от давления газа. Тогда как с повышением газового давления содержание незамерзшей воды в мерзлом грунтовом образце при фиксированной отрицательной температуре лишь слегка увеличивается. При этом незамерзшая поровая вода (в равновесии со льдом) рассматривается только при давлении P , ниже давления P_{eq} , отвечающего состоянию равновесия “газ–лед–гидрат”. Методика расчета влияния давления газа на содержание незамерзшей воды детально рассмотре-

на в работе [Истомин и др., 2018]. При давлении P , большем чем P_{eq} , вместо льда термодинамически стабильной фазой становится гидрат. Таким образом, жидкая фаза при давлении газа-гидратообразователя $P > P_{eq}$ должна рассматриваться уже как неклатратная вода. Из общих термодинамических соображений следует, что при постоянной температуре количество неклатратной воды в грунтовом образце уменьшается с увеличением давления гидратообразующего газа (так как часть поровой воды при повышении давления переходит в гидратную фазу).

Области существования незамерзшей и неклатратной воды в дисперсных породах показаны на рис. 1. Здесь изображены линии трехфазных равновесий “газ–вода/лед–гидрат”. Выше этих линий располагается зона существования неклатратной поровой воды в грунтовых системах, а ниже линии VH – незамерзшей воды при отрицательной температуре.

Взаимосвязь между содержанием незамерзшей и неклатратной воды от давления газа представлена на рис. 2 для двух фиксированных температур: $t_1 < 0^\circ\text{C}$ и $t_2 > 0^\circ\text{C}$.

При температуре $t < 0^\circ\text{C}$ (t_1 на рис. 2) с ростом давления газа содержание незамерзшей воды в поровой среде несколько возрастает. Причем увеличение незамерзшей воды для CH_4 незначительное, а для CO_2 более существенное из-за высокой растворимости CO_2 в воде. Это следует учитывать для N_2 , где возможно увеличение давления газа до 14–15 МПа без образования гидрата азота, а также смесей CO_2 с N_2 , так как наряду с растворимостью газа в воде на равновесие “газ–поровая вода” начинает влиять и общее давление в системе. При достижении давления $P_1 = P_{eq}$, отвечаю-

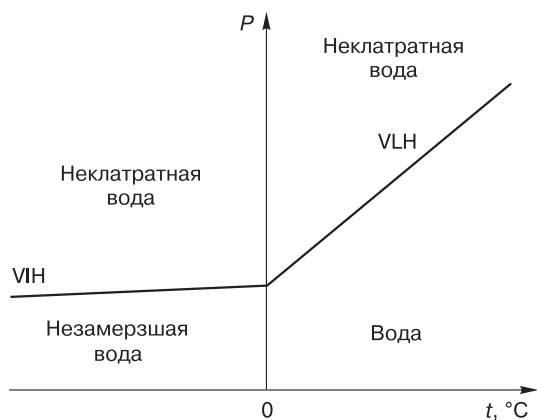


Рис. 1. Области существования неклатратной и незамерзшей воды в дисперсных породах на фазовой диаграмме газовых гидратов.

Линии трехфазных равновесий: VH – “газ–лед–гидрат”; VLH – “газ–вода–гидрат”.

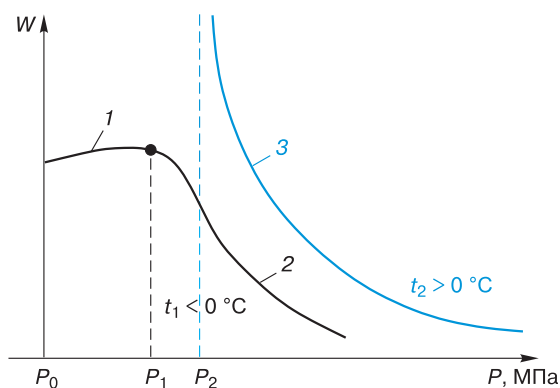


Рис. 2. Содержание равновесной поровой воды W в грунтовой системе от давления P газа-гидратообразователя при $P_0 = 0.1$ МПа.

1 – незамерзшая вода при температуре $t_1 < 0^\circ\text{C}$ до давления газа P_1 ; 2 – неклатратная вода при $t_1 < 0^\circ\text{C}$ и давлении газа больше P_1 ; 3 – неклатратная вода при $t_2 > 0^\circ\text{C}$ и давлении газа больше P_2 .

щего равновесию VIH, в системе появляется стабильная гидратная фаза (достигается квадрупольная точка “газ–поровая вода–лед–гидрат”). Дальнейшее повышение давления приводит к исчезновению порового льда в системе (лед трансформируется в гидрат), что соответствует гидратному равновесию с неклатратной водой, причем содержание неклатратной воды в грунтовой среде с ростом давления убывает по степенному закону (см. ниже).

При температуре $t > 0^\circ\text{C}$ (t_2 на рис. 2) картина меняется: незамерзшей воды в грунтовой среде уже не существует, а неклатратная вода может существовать только при давлениях газа $P > P_2$ (P_2 отвечает равновесному давлению по линии VLH при температуре t_2), так как вблизи линии VLH равновесное содержание поровой воды формально стремится к бесконечности. С ростом давления газа P содержание неклатратной воды при $t > 0^\circ\text{C}$ также убывает по степенному закону.

Рассмотрим зависимости от давления активности воды a и содержания неклатратной воды W при положительной и отрицательной температурах.

Для заданной положительной температуры при $P = P_{\text{eq}}$ значение активности $a = 1$, далее при $P > P_{\text{eq}}$ активность воды $a < 1$, причем с ростом давления газа активность поровой воды a уменьшается (рис. 3, а). При этом содержание неклатратной воды W в образце уменьшается по зависимости, приведенной на рис. 2 (линия 3).

Для отрицательной температуры t (задана точка на линии VIH, см. рис. 1) и при $P = P_{\text{eq}}$ значение $a = a_{\text{eq}} < 1$. С ростом давления газа P при $P > P_{\text{eq}}$ активность поровой воды a снижается (см. рис. 3, б). При этом содержание неклатратной воды W в образце уменьшается по качественной зависимости, приведенной на рис. 2 (линия 2).

Переходим к обсуждению термодинамических соотношений, характеризующих активность и содержание неклатратной воды от давления газа-гидратообразователя.

В работе [Sergeeva et al., 2021] с использованием термодинамической модели газогидратной фазы Ван-дер-Ваальса–Платтеу представлен подробный вывод приближенных аналитических термодинамических зависимостей, связывающих активность поровой воды a в грунтовой системе (измеренной при атмосферном давлении) с летучестью (давлением гидратообразующего газа при фиксированной температуре). При этом отдельно рассмотрены положительные и отрицательные температуры (при отрицательных температурах термодинамический расчет имеет специфику из-за наличия незамерзшей воды). Ниже приведем и проанализируем полученные в [Sergeeva et al., 2021] приближенные аналитические соотношения с детальным обсуждением их практической применимости.

Вначале рассмотрим влияние давления газа-гидратообразователя на содержание неклатратной воды при температурах выше 0°C (273.15 К). При анализе термодинамических соотношений температуру удобнее задавать в Кельвинах (T), тогда как в практических примерах удобнее в градусах Цельсия (t).

Прежде всего необходимо получить экспериментальные данные по зависимости активности поровой воды от содержания воды в образце, т. е. зависимость $a = a(W)$ при атмосферном давлении. Далее необходимо выбрать газ-гидратообразователь (например, метан, CO_2 , этан, пропан, азот, их смеси, а также природный газ).

Линия трехфазного равновесия “газ–объемная вода – гидрат” задается по имеющимся экспериментальным данным либо рассчитывается с

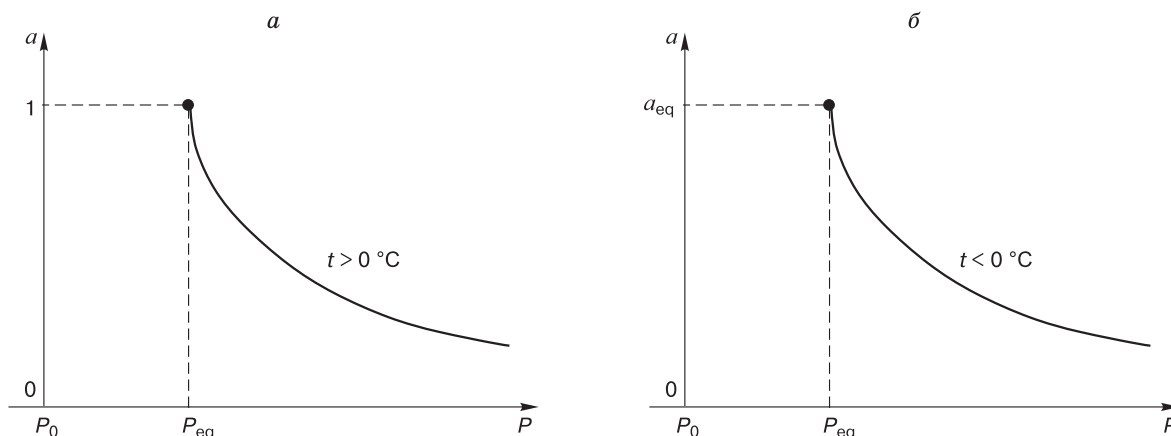


Рис. 3. Активность неклатратной поровой воды a в зависимости от давления газа-гидратообразователя при фиксированной температуре:

а – $t > 0^\circ\text{C}$; б – $t < 0^\circ\text{C}$. $P_0 = 0.1$ МПа.

помощью какого-либо доступного программного обеспечения (например, HydroFLASH, фирмы Hydrafact Ltd). Во многих монографиях по газовым гидратам также приводятся подобные аналитические аппроксимации линий трехфазных равновесий с водой/льдом для чистых газов, например, в [Истомин, Якушев, 1992]. Пусть при рассматриваемой температуре $T > 273.5$ К давление гидратообразования (равновесие с объемной фазой воды) составит P_{eq} , при этом f_{eq} – летучесть газа, а z_{eq} – его фактор сжимаемости. Будем считать, что посредством измерений при атмосферном давлении экспериментально получена активность поровой воды в исследуемом грунтовом образце $a = a(W) < 1$ как функция влажности по методике, описанной ранее [Чувиллин и др., 2020; Chuvililn et al., 2022].

При давлении $P < P_{eq}$ гидраты в системе отсутствуют (см. рис. 1). При $P = P_{eq}$ количество неклатратной воды W в образце формально стремится к бесконечности (см. рис. 2). Нас интересуют термодинамические соотношения между давлением газа P при трехфазном равновесии “газ–поровая вода–гидрат” $P \geq P_{eq}$, активностью поровой воды $a(T, W) < 1$ и содержанием воды в образце W .

В работе [Sergeeva et al., 2021] получены следующие приближенные соотношения, выражающие отношение летучести газа f (при давлении P и активности поровой воды a) к летучести газа f_{eq} (при давлении газа P_{eq} и активности воды $a_{eq} = 1$):

$$\frac{f}{f_{eq}} = \left(\frac{b}{b_{eq}} \right)^{-n}, \quad (2)$$

$$b = a(1-x) \exp \left(-\frac{\Delta V_{hw}(P-P_0)}{RT} \right),$$

$$b_{eq} = a(1-x_{eq}) \exp \left(-\frac{\Delta V_{hw}(P_{eq}-P_0)}{RT} \right).$$

Здесь b, b_{eq} – комплексные параметры; n – гидратное число; $P_0 = 0.1013$ МПа; P, P_{eq} – заданное давление газа и давление, отвечающее трехфазному равновесию с объемной водой, МПа; a – активность воды при заданной влажности (W) образца, измеренной при атмосферном давлении; x, x_{eq} – растворимости газа соответственно в поровой воде и в объемной фазе воды при давлениях P , мол. доли; ΔV_{hw} – разность молярных объемов воды в гидрате и жидкой воды, причем $\Delta V_{hw} = 4.595$ и 5.045 см³/моль для структур I и II соответственно; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.31446$ Дж/(К·моль).

В соотношениях (2) в качестве опорной используется линия трехфазного равновесия “газ–объемная фаза воды–гидрат”, которая считается

известной. Летучесть газа f может быть определена по какому-либо уравнению состояния. Поскольку нас интересуют в основном низкие давления (до 10 МПа), для расчета летучести газа можно использовать практически любые уравнения состояния, например, кубические.

Для случая идеального газа f совпадает с его давлением, т. е. $f = P$. Это означает, что при низких давлениях уравнение (2) может быть приближенно записано следующим образом:

$$\frac{P}{P_{eq}} = \left(\frac{b}{b_{eq}} \right)^{-n} = (a)^{-n}, \quad (3)$$

так как в первом приближении $b/b_{eq} \approx a$ (при низкой растворимости газа в воде и низких давлениях).

Если же газ является слабо неидеальным (например, для метана при давлениях меньше 7–8 МПа), то с учетом приближенной термодинамической формулы

$$f \approx z(P) \cdot P$$

соотношение (3) может быть переписано в виде

$$\frac{P}{P_{eq}} \approx \frac{z_{eq}}{z} \left(\frac{b}{b_{eq}} \right)^{-n} \approx \frac{z_{eq}}{z} (a)^{-n}, \quad (4)$$

где $z = z(P)$, $z_{eq} = z(P_{eq})$ – факторы сжимаемости газа при давлениях P и P_{eq} соответственно.

Видно, что в соотношении (4) вместо летучести фигурирует фактор сжимаемости газа, поэтому оно удобнее (хотя и менее точное) для использования при практических вычислениях.

Из соотношений (3) и (4) следует сильно нелинейный характер связи между давлением газа и активностью поровой воды, при этом равновесное содержание неклатратной воды резко падает при увеличении давления газа-гидратообразователя (по степенному закону с показателем степени, близким к гидратному числу n).

Для значения гидратного числа n в формулах (2)–(4) надо отметить следующее. Для газов, в гидратных структурах которых заполнены только большие полости при $T > 273.15$ К, гидратное число $n = 1/v_2$, где v_2 – кристаллохимическая константа, характеризующая количество больших полостей в гидратной структуре. При этом большие полости практически полностью заполнены, степень их заполнения θ_2 близка к единице, т. е. для пропана и изобутана $n \approx 17$, так как $v_2 = 1/17$, а для этана $n \approx 7.67$, так как $v_2 = 3/23$. А для метана и азота, когда оба типа гидратных полостей сильно заполнены, значение $n = 1/v_1 + 1/v_2$ для этих гидратов при давлениях, близких к P_{eq} , близко к 6, а при возрастании давления стремится к предельным значениям 5.75 и 5.67 соответственно. В то же время для гидрата CO_2 гидратное число меняется

(из-за неполного заполнения малой полости в гидратной структуре) в зависимости от давления газа в более широких пределах. Поэтому при проведении точных расчетов в формулах (2)–(4) следует учитывать некоторое изменение (уменьшение) гидратного числа с ростом давления. При этом расчет можно проводить и “по шагам давления”, задавая вначале n на линии трехфазного равновесия с объемной фазой воды (или льда, см. ниже) и изменяя его на каждом шаге, стремясь к предельному значению $\theta_1 = 1$. Для такого расчета θ_1 можно оценить по приближенному соотношению

$$\theta_1 \approx \beta \frac{f_{\text{eq}}}{f} \approx \beta \frac{z_{\text{eq}} P_{\text{eq}}}{z P}, \quad (5)$$

где θ_1 – степень заполнения малой полости в гидратной структуре; β – параметр пропорциональности (который рассчитывается из известного значения гидратного числа n_{eq} на линии трехфазного равновесия при задании степени заполнения больших полостей, равной единице). Такая схема расчета практически полностью совпадает с расчетом по термодинамической модели Ван-дер-Ваальса–Платтеу, но более наглядна и позволяет при необходимости использовать для опорных кривых трехфазного равновесия надежные корреляции по экспериментальным данным.

Рассмотрим далее термодинамические соотношения для расчета содержания неклатратной воды при температуре ниже 273.15 К. Формально можно применять соотношения (2)–(4) и для этого температурного диапазона, но надо иметь в виду, что в качестве линии отсчета (опорной ли-

нии) в этом случае будет использоваться линия трехфазного равновесия “газ–объемная переохлажденная вода–гидрат” как непрерывное продолжение линии “газ–объемная вода–гидрат” на область отрицательных температур. Заметим, что экспериментальные данные по таким линиям трехфазного метастабильного равновесия впервые получены в работах [Melnikov et al., 2010, 2011].

Следует отметить, что для заданной отрицательной температуры в диапазоне давлений между равновесным давлением с переохлажденной объемной фазой воды $P_{\text{eq}}^{\text{liq}}$ и равновесным давлением с объемной фазой льда $P_{\text{eq}}^{\text{ice}}$ в поровой среде физически реализуется незамерзшая вода (поскольку отсутствует гидратная фаза). Следовательно, для такого диапазона давлений по формулам (2)–(4) при отрицательной температуре рассчитывается как бы содержание метастабильной неклатратной воды (если бы лед в этой области температур отсутствовал), что физически не реализуется в грунтовых системах.

Таким образом, расчеты содержания неклатратной воды при отрицательных температурах следует проводить только для давлений $P > P_{\text{eq}}^{\text{ice}}$ (когда льда в грунтовой системе уже нет, так как поровый лед заменяется на термодинамически более стабильную гидратную фазу). В качестве опорной линии при отрицательных температурах предпочтительнее, на наш взгляд, использовать линию трехфазного равновесия “газ–объемная фаза льда–гидрат”. Преимущество этой опорной линии еще заключается в том, что в практически значимом диапазоне температур от -15 до 0 °C

Таблица 1. Гидратные числа и степени заполнения для некоторых газовых гидратов на линиях равновесия VIIH (“газ–лед–гидрат”) и VLH (“газ–вода–гидрат”)

Газ-гидратообразователь		Линия равновесия VIIH, $t < 0$ °C			Линия равновесия VLH, $t \geq 0$ °C			
		–15	–10	–5	0	5	7	10
Метан	n_{eq}	6.01	6.03	6.04	6.05	5.98	5.96	5.93
	θ_1	0.89	0.89	0.88	0.88	0.90	0.91	0.93
	θ_2	0.99	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.99
Этан	n_{eq}	7.75	7.76	7.76	7.77	7.74	7.73	7.72
	θ_2	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
Пропан	n_{eq}	~17	~17	~17	17	17	–	–
	θ_2	~1	~1	~1	~1	~1	–	–
Изобутан	n_{eq}	~17	~17	~17	17	–	–	–
	θ_2	~1	~1	~1	~1	–	–	–
Азот	n_{eq}	6.19	6.21	6.23	6.18	5.99	–	–
	θ_1	0.88	0.87	0.87	0.88	0.92	–	–
	θ_2	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	–	–
Диоксид углерода	n_{eq}	6.27	6.29	6.31	6.29	6.17	6.12	–
	θ_1	0.72	0.71	0.70	0.71	0.77	0.79	–
	θ_2	0.98	0.98	0.98	0.98	0.99	0.99	–

Примечание. n_{eq} – гидратное число на линии трехфазного равновесия при задании степени заполнения больших полостей, равной единице; θ_1, θ_2 – степень заполнения малых и больших полостей в гидратной структуре соответственно.

вдоль этой линии n изменяется незначительно (табл. 1).

При использовании в качестве опорной линии равновесия VIH в работе [Sergeeva et al., 2021] получено следующее термодинамическое соотношение:

$$\frac{f_{eq}}{f_{eq}^{ice}} = \left(\frac{b_{eq}^{ice}}{b_{eq}^{ice}} \right)^{-n}, \quad (6)$$

$$b_{eq}^{ice} = a(1-x) \exp \left(-\frac{\Delta V_{hi}(P-P_0)}{RT} \right), \quad a < a_{eq},$$

$$b_{eq}^{ice} = a_{eq}(1-x_{eq}) \exp \left(-\frac{\Delta V_{hi}(P_{eq}-P_0)}{RT} \right).$$

Здесь $\Delta V_{hi} = V_h - V_i = 2.96$ и 3.41 см³/моль для гидратов кубических структур I и II соответственно.

При низких давлениях газа вместо уравнения (6) можно использовать соотношение

$$\frac{P}{P_{eq}^{ice}} \approx \frac{z_{eq}}{z} \left(\frac{b_{eq}^{ice}}{b_{eq}^{ice}} \right)^{-n}. \quad (7)$$

Для случая идеального газа имеем

$$\frac{P}{P_{eq}^{ice}} \approx \left(\frac{b_{eq}^{ice}}{b_{eq}^{ice}} \right)^{-n} \approx \left(\frac{a_{eq}^{ice}}{a_{eq}^{ice}} \right)^{-n}. \quad (8)$$

Важное отличие соотношения (6) от (2) состоит в появлении новой величины a_{eq} , которая входит в определение b_{eq}^{ice} .

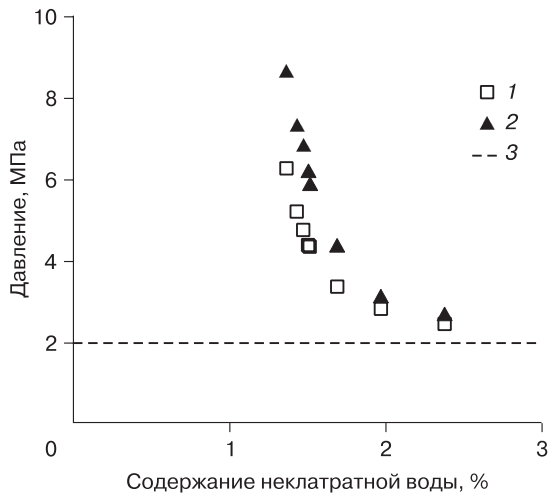


Рис. 4. Влияние давления метана на изменение содержания неклатратной воды в каолинитовой глине при температуре -7.5 °C.

1 — расчетные данные; 2 — экспериментальные данные; 3 — равновесное давление “лед–метан–гидрат” при заданной температуре [Sergeeva et al., 2021].

Величина a_{eq} соответствует равновесию “лед–незамерзшая вода” для грунтовой системы при атмосферном давлении (рис. 3, 4). Причем существенно, что a_{eq} является функцией температуры. Это означает, что для практического применения соотношений (6)–(8) необходимо установить связь a_{eq} с температурой. Такая зависимость приведена в [Истомин и др., 2017] в экспресс-методике расчета незамерзшей воды:

для температуры в Кельвинах

$$\begin{aligned} -RT \ln a_{eq} = \\ = 6008 \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) - 38.2 \left[T \ln \frac{T}{T_0} + (T_0 - T) \right] \end{aligned} \quad (9)$$

$(T_0 = 273.15 \text{ K}; T < T_0);$

для температуры в градусах Цельсия

$$a_{eq} = 1 + 9.6768 \cdot 10^{-3} \cdot t_{eq} + 4.1769 \cdot 10^{-5} \cdot t_{eq}^2. \quad (10)$$

Уравнение (10) может быть обращено, т. е. выражено как связь между температурой t (в градусах Цельсия) и активностью поровой воды a_{eq} на линии равновесия “поровая вода–лед” при атмосферном давлении:

$$t_{eq} = 103.25 \ln a_{eq} + 5.57 (1 - a_{eq})^2. \quad (11)$$

Практические приложения термодинамических соотношений для расчета содержания неклатратной воды

При практических расчетах содержания неклатратной воды в грунтовой системе и температурах выше 0 °C рекомендуется использовать формулы (2), (3) и (4). Схема расчета состоит в следующем. Рассматривается грунтовая система, для которой требуется провести расчет содержания неклатратной воды, выбирается газ-гидратообразователь и задается температура. Экспериментально определяется зависимость активности воды от влажности образца (при атмосферном давлении). На практике наиболее удобно использовать формулу (4). Что касается гидратного числа, то в первом приближении можно задавать его предельное значение. Таким образом, в результате расчета получается значение влажности образца W (т. е. содержание неклатратной воды) как функции давления газа P при рассматриваемой температуре.

В то же время для расчетов содержания неклатратной воды в грунтовой системе при отрицательных температурах рекомендуется применять аналогичный алгоритм, но использовать уже формулы (6), (7) или (8), при этом a_{eq} определяется по любому из соотношений (9)–(11).

Зная активность поровой воды, можно проводить расчеты содержания неклатратной воды для разных газов-гидратообразователей. Дополнительным моментом здесь будет расчет раствори-

Таблица 2. Гранулометрический и минеральный состав грунтов

Тип грунта	Распределение по размерам частиц (мм), %							Минералогический состав, %	
	1–0.5	0.5–0.25	0.25–0.1	0.1–0.05	0.05–0.01	0.01–0.002	<0.002		
Песок	0.2	35.7	62.9	0.8	0.3	0.1	–	Кварц	>90
Каолинитовая глина	0.7	0.5	0.4	2.9	19.5	34.0	42.0	Каолинит	92
								Кварц	6
								Мусковит	2

мости газа в воде (x), однако растворимостью газов в поровой воде в основном можно пренебречь, за исключением CO_2 (из-за высокой растворимости) и азота (из-за высокого давления гидратообразования).

Рассмотренные выше термодинамические соотношения можно использовать на практике и в том случае, когда активность поровой воды экспериментально не определялась, но кривая содержания незамерзшей воды для грунтовой среды ранее была получена каким-либо другим методом (т. е. задано соотношение между влажностью и отрицательной температурой). Тогда на первом шаге устанавливается связь между t и a_{eq} по формуле (10), тем самым определяется функциональная зависимость влажности образца W и активности поровой воды. Зная a_{eq} , далее можно проводить расчет зависимости неклатратной воды от давления по вышеприведенной схеме.

С использованием формул (6), (7) можно также надежно экстраполировать экспериментальные данные по неклатратной воде на более высокие давления. Например, пусть для исследуемого грунта получена экспериментальная точка по содержанию неклатратной воды W при заданной температуре и давлении P_1 прямым контактным методом [Chuvilin et al., 2011], а также для этого грунта уже имеется кривая незамерзшей воды. Тогда эта экспериментальная точка берется за опорную, а из кривой незамерзшей воды по W рассчитывается a_1 . Далее из формул (6) или (7) при замене в них $P_{\text{eq}}^{\text{ice}}$ на P_1 и a_{eq} на a_1 получаем экстраполяционную формулу для расчета содержания неклатратной воды для более высоких значений давлений газа-гидратообразователя.

Расчетные значения гидратных чисел для разных газов на линиях трехфазных равновесий (расчет выполнен по программному обеспечению HydroFLASH, фирмы Hydract Ltd) приведены в табл. 1.

По вышерассмотренной методике была выполнена оценка зависимости содержания неклатратной воды от давления в образцах каолинитовой глины и песчано-глинистых смесях (песок с 14 % каолинитовой глины и песок с 25 % каолинитовой глины) при температуре -7.5°C . Характеристики грунтов представлены в табл. 2.

Песок незасоленный (засоленность менее 0.01 %) состоит из кварца (более 90 %), преобладающая фракция песчаных частиц 0.1–0.25 мм достигает 62.9 %. Каолинитовая глина состоит в основном из каолинита (92 %) с 95.5 % алевритово-глинистой крупности, при этом доля глинистых частиц (<0.002 мм) достигает 42 %. Каолинитовая глина содержит незначительное количество растворенных солей (0.04 %). Удельная активная поверхность песка и каолинитовой глины, определенная по адсорбции азота, составляет 0.2 и 12 м²/г соответственно.

Для определения содержания неклатратной воды в исследуемых грунтах необходима экспериментальная зависимость активности поровой воды a от весового влагосодержания W образца при атмосферном давлении (табл. 3, 4).

Активность поровой воды определялась на приборе WP4-T по методике, описанной ранее [Чувилин и др., 2020; Chuvilin et al., 2022].

Таблица 3. Экспериментальные данные по изменению активности поровой воды a в каолинитовой глине при понижении ее влагосодержания W при 25°C

$W, \%$	a	$W, \%$	a	$W, \%$	a
28.86	0.995	6.41	0.972	2.20	0.897
21.80	0.993	5.42	0.967	1.81	0.866
17.70	0.990	5.12	0.963	1.53	0.830
16.72	0.990	4.07	0.953	1.45	0.813
12.47	0.986	3.55	0.943	1.25	0.753
8.15	0.978	2.79	0.924	1.18	0.720

Таблица 4. Экспериментальные данные по активности поровой воды a в песчано-глинистых смесях в зависимости от их влагосодержания W при 25°C

Состав	$W, \%$	a
Песок + 14 % каолина	0.70	0.9494
	0.42	0.9229
	0.29	0.8874
	0.17	0.7822
Песок + 25 % каолина	0.84	0.9411
	0.61	0.9065
	0.43	0.8604
	0.31	0.7645

Затем для каждого значения активности поровой воды по формуле (4) рассчитывалось равновесное давление. Этому давлению будет соответствовать значение влажности W , которое и представляет собой содержание неклатратной воды.

Сравнение расчетных данных по содержанию неклатратной воды в каолининовой глине с прямыми экспериментальными данными, полученными контактным методом, показано на рис. 4.

Между рассчитанными по термодинамическим соотношениям данными и экспериментальными данными содержания неклатратной воды в каолининовой глине, полученными контактным методом, наблюдается хорошее соответствие. Точность контактного метода оценивается в $\sim 0.1\%$, а наибольшее расхождение $\sim 0.15\%$ наблюдается в диапазоне содержания неклатратной воды $1.4\text{--}1.7\%$.

Для песчано-глинистых смесей, состоящих из кварцевого песка и примеси 14 и 25 % каолининовой глины, расчетные и экспериментальные данные по содержанию неклатратной воды представлены на рис. 5.

Рисунок 5 демонстрирует хорошее согласие расчетных и экспериментальных параметров содержания неклатратной воды. В модельных грунтовых средах наблюдается закономерный рост количества неклатратной воды с увеличением весового содержания глинистых частиц. Так, содержание неклатратной воды при давлении газа 4 МПа в песке с содержанием каолининовой глины 14 % составляет 0.25 %, что в 2 раза ниже, чем в

песке с содержанием глины 25 %. Влияние давления газа на содержание неклатратной воды слабо выражено при давлениях выше 6–8 МПа. Однако закономерное различие в содержании неклатратной воды в зависимости от содержания глинистых частиц сохраняется и в этих условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены аналитические зависимости для расчета содержания неклатратной воды в образце грунтовой системы при заданной температуре в зависимости от давления гидратообразующего газа.

Выявлены качественные закономерности влияния давления газа на содержание неклатратной воды как при положительных, так и при отрицательных температурах (с повышением давления содержание неклатратной воды резко снижается). С использованием полученных зависимостей разработана методика термодинамического расчета содержания неклатратной воды в образце от давления гидратообразующего газа при фиксированной температуре. Для ее практической реализации необходимо иметь данные по активности поровой воды от содержания воды в образце либо данные по содержанию незамерзшей воды в спектре отрицательных температур.

На основе предложенной методики проведены расчеты содержания неклатратной воды в каолининовой глине и песчано-глинистых смесях при температурах ниже 0°C и давлении метана от 2.3 до 11 МПа. Результаты, полученные по предлагаемому экспериментально-расчетному методу, показали хорошее согласие с данными определений экспериментальным (контактным) методом. Для исследованного диапазона давлений содержание неклатратной воды с повышением давления снижается более чем в 2 раза, при этом наибольшее изменение в содержании неклатратной воды наблюдается при давлениях, на 2–3 МПа превышающих равновесное давление. Предлагаемая методика оценки содержания неклатратной воды в грунтовых средах, содержащих гидрат метана, может быть использована и для других гидратообразующих газов, а также для различных дисперсных пород.

Выполненные методические разработки могут применяться при оценке эффективности извлечения гидрата метана из газогидратных залежей различными технологическими способами. Данные о содержании неклатратной воды в гидратонасыщенных коллекторах существенны и для прогнозирования эффективности захоронения CO_2 в гидратной форме.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 21-77-10074, 22-17-00112).

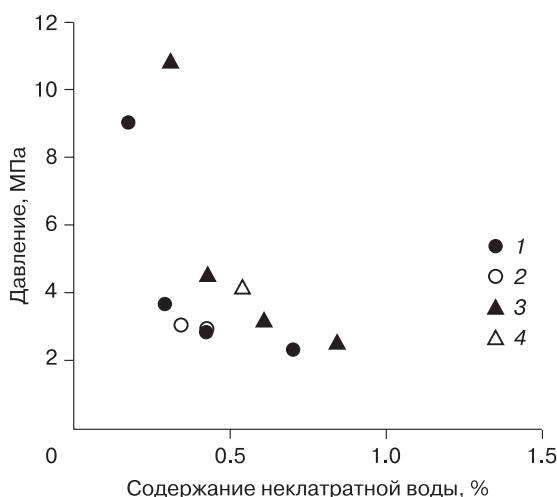


Рис. 5. Влияние давления метана на изменение содержания неклатратной воды в песчано-глинистых смесях при температуре -5°C и эквивалентном давлении для метана $P_{\text{eq}} = 2.36$ МПа.

1, 3 — расчетные данные; 2, 4 — экспериментальные данные [Sergeeva et al., 2021]; 1, 2 — песок с 14 % каолининовой глины; 3, 4 — песок с 25 % каолининовой глины.

Литература

- Истомин В.А.** Газовые гидраты в природных условиях // В.А. Истомин, В.С. Якушев. М., Недра, 1992, 236 с.
- Истомин В.А., Чувилин Е.М., Буханов Б.А.** Оценка равновесного содержания воды в гидратонасыщенных пористых средах // EAGE. Геомодель – 2015 (Геленджик, 7–10 сент. 2015 г.). Геленджик, 2015, с. 1–5.
- Истомин В.А., Чувилин Е.М., Буханов Б.А.** Ускоренный метод оценки содержания незамерзшей воды в мерзлых грунтах // Криосфера Земли, 2017, т. XXI, № 6, с. 134–139.
- Истомин В.А., Чувилин Е.М., Махонина Н.А., Буханов Б.А.** Определение температурной зависимости содержания незамерзшей воды в грунтах по потенциалу влаги // Криосфера Земли, 2009, т. XIII, № 2, с. 35–43.
- Истомин В.А., Чувилин Е.М., Сергеева Д.В. и др.** Влияние компонентного состава и давления газа на льдо- и гидратообразование в газонасыщенных поровых растворах // Нефтегазохимия, 2018, № 2, с. 33–42.
- Макогон Ю.Ф.** Гидраты природных газов. М., Недра, 1974, 208 с.
- Мельников В.П., Нестеров А.Н.** Гидратообразование газов из поровой минерализованной влаги // Криосфера Земли, 2001, т. V, № 1, с. 61–67.
- Способ** определения содержания незамерзшей воды в мерзлых грунтах: патент RU 2654832 C1. Российская Федерация: МПК G01N 25/56 (2006.01) / Истомин В.А., Чувилин Е.М., Буханов Б.А.; патентообладатель Сколковский ин-т науки и технологий; № 2017121829; заявл. 21.06.2017; опубл. 22.05.2018, Бюл. № 15.
- Способ** определения содержания равновесной с газовым гидратом поровой воды в дисперсных средах (варианты): патент RU 2391650 C1. Российская Федерация: МПК G01N 25/00 (2006.01) / Чувилин Е.М., Истомин В.А., Сафонов С.С.; патентообладатель Шлюмберже Текнолоджи Б.В. (NL); № 2008148000/28; заявл. 05.12.2008; опубл. 10.06.2010, Бюл. № 16.
- Чувилин Е.М., Соколова Н.С., Буханов Б.А. и др.** Применение водно-потенциометрического метода для определения содержания незамерзшей воды в мерзлых грунтах различного состава // Криосфера Земли, 2020, т. XXIV, № 5, с. 16–28.
- Anderson R., Llamado M., Tohidi B., Burgass R.W.** Experimental measurement of methane and carbon dioxide clathrate hydrate equilibria in mesoporous silica // J. Phys. Chem. B, 2003, vol. 107, p. 3507–3514.
- Azimi A., Javanmardi J., Mohammadi A.H.** Development of thermodynamic framework for modeling of clathrate hydrates stability conditions in porous media // J. Mol. Liq., 2021, vol. 329, 115463.
- Chen L.T., Sun C.Y., Chen G.J., Nie Y.Q.** Thermodynamics model of predicting gas hydrate in porous media based on reaction-adsorption two-step formation mechanism // Ind. Eng. Chem. Res., 2010, vol. 49, p. 3936–3943.
- Chong Zh.R., Yang M., Khoo B.Ch., Linga P.** Size effect of porous media on methane hydrate formation and dissociation in an excess gas environment // Ind. Eng. Chem. Res., 2016, vol. 55, p. 7981–7991.
- Chuvilin E.M., Bukhanov B.A., Mukhametdinova A.Z. et al.** Freezing point and unfrozen water contents of permafrost soils: Estimation by the water potential method // Cold Reg. Sci. Technol., 2022, vol. 196, 103488.
- Chuvilin E.M., Gureeva O.M., Istomin V.A., Safonov S.S.** Experimental method for determination of the residual equilibrium water content in hydrate-saturated natural sediments // Proc. of the 6th Int. Conf. on Gas Hydrates (ICGH 2008) (Vancouver, 6–10 July 2008). Vancouver, BC, Canada, 2008, p. 5490.
- Chuvilin E.M., Istomin V.A.** Temperature dependence of the equilibrium pore water content in gas hydrate contained sediments // Proc. of the 10th Int. Conf. on Permafrost (Salekhard, June 25–29, 2012). Yamal-Nenets Autonomous District, 2012, vol. 2, p. 57–60.
- Chuvilin E.V., Istomin V.A., Safonov S.S.** Residual nonclathrated water in sediments in equilibrium with gas hydrate, comparison with unfrozen water // Cold Reg. Sci. Technol., 2011, vol. 68, p. 68–73.
- Clarke M.A., Pooladi-Darvish M., Bishnoi P.R.** A method to predict equilibrium conditions of gas hydrate formation in porous media // Ind. Eng. Chem. Res., 1999, vol. 38, p. 2485–2490.
- Em Y., Stoporev A., Semenov A. et al.** Methane hydrate formation in halloysite clay nanotubes // ACS Sustain. Chem. Eng., 2020, vol. 8, p. 7860–7868.
- Handa Y.P., Stupin D.Y.** Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70-ÅNG-radius silica gel pores // J. Phys. Chem., 1992, vol. 96, p. 8599–8603.
- Hansen T.C., Falenty A., Kuhs W.F.** Lattice constants and expansivities of gas hydrates from 10 K up to the stability limit // J. Chem. Phys., 2016, vol. 144, 054301.
- Istomin V.A., Chuvilin E.M., Bulhanov B.A.** Phase equilibria pore water – gas phase – bulk gas hydrates or ice // Int. Conf. on Functional Materials for Frontier Energy Issues (Novosibirsk, 1–5 Oct., 2015). Novosibirsk, 2015, p. 10.
- Istomin V.A., Chuvilin E.M., Bukhanov B.A., Uchida T.** Pore water content in equilibrium with ice or gas hydrates in sediments // Cold Reg. Sci. Technol., 2017, No. 137, p. 60–67.
- Kang S.P., Lee J.W., Ryu H.J.** Phase behavior of methane and carbon dioxide hydrates in meso- and macro-sized porous media // Fluid Phase Equilib., 2008, vol. 274, p. 68–72.
- Klauda J.B., Sandler S.I.** Modeling gas hydrate phase equilibria in laboratory and natural porous media // Ind. Eng. Chem. Res., 2001, vol. 40, p. 4197–4208.
- Lee S., Seo Y.** Experimental measurement and thermodynamic modeling of the mixed CH₄+C₃H₈ clathrate hydrate equilibria in silica gel pores: Effects of pore size and salinity // Langmuir, 2010, vol. 26, p. 9742–9748.
- Li X.S., Zhang Y., Li G. et al.** Gas hydrate equilibrium dissociation conditions in porous media using two thermodynamic approaches // J. Chem. Thermodyn., 2008, vol. 40, p. 1464–1474.
- Liang W., Zhou J., Wei C.** Uniqueness of the equilibrium relationship among temperature, pressure and liquid water content in hydrate-bearing soils // J. Nat. Gas Sci. Eng., 2021, vol. 88, 103820.
- Liu H., Zhan S., Guo P. et al.** Understanding the characteristic of methane hydrate equilibrium in materials and its potential application // Chem. Eng. J., 2018, vol. 349, p. 775–781.
- Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M. et al.** Stability and growth of gas hydrates below the ice–hydrate–gas equilibrium line on the P–T phase diagram // Chem. Eng. Sci., 2010, vol. 65, No. 2, p. 906–914.
- Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Istomin V.A.** Metastable states during dissociation of carbon dioxide hydrates below 273 K // Chem. Eng. Sci., 2011, vol. 66, No. 1, p. 73–77.
- Method** for determination of pore water content in equilibrium with gas hydrate in dispersed media: Patent US 2010/0139378 A1. Chuvilin E.M., Istomin V.A., Safonov S.S.; Publ. 10 June 2010.

Park T., Lee J.Y., Kwon T.H. Effect of pore size distribution on dissociation temperature depression and phase boundary shift of gas hydrate in various fine-grained sediments // *Energy Fuels*, 2018, vol. 32, p. 5321–5330.

Sell K., Quintal B., Kersten M., Saenger E.H. Squirt flow due to interfacial water films in hydrate bearing sediments // *Solid Earth*, 2018, vol. 9, p. 699–711.

Seo Y., Lee H., Uchida T. Methane and carbon dioxide hydrate phase behavior in small porous silica gels: Three-phase equilibrium determination and thermodynamic modeling // *Langmuir*, 2002, vol. 18, p. 9164–9170.

Sergeeva D., Istomin V., Chuvilin E. et al. Influence of hydrate-forming gas pressure on equilibrium pore water content in soils // *Energies*, 2021, vol. 14, No. 7, 1841.

Smith D.H., Wilder J.W., Seshadri K. Methane hydrate equilibria in silica gels with broad pore-size distributions // *AIChE J.*, 2002, vol. 2, p. 393–400.

Smith D.H., Seshadri K., Uchida T., Wilder J.W. Thermodynamics of methane, propane, and carbon dioxide hydrates in porous glass // *AIChE J.*, 2004, vol. 7, p. 1589–1598.

Uchida T., Ebinuma T., Ishizaki T. Dissociation condition measurements of methane hydrate in confined small pores of porous glass // *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, p. 3659–3662.

Uchida T., Ebinuma T., Takeya S. et al. Effects of pore sizes on dissociation temperatures and pressures of methane, carbon dioxide and propane hydrate in porous media // *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, p. 820–826.

Uchida T., Takeya S., Chuvilin E.M. et al. Decomposition of methane hydrates in sand, sandstone, clays and glass beads // *J. Geophys. Res.*, 2004, vol. 109, B05206.

Wilder J.W., Seshadri K., Smith D.H. Modeling hydrate formation in media with broad pore size distributions // *Langmuir*, 2001, vol. 17, p. 6729–6735.

Yakushev V.S. Experimental modeling of methane hydrate formation and decomposition in wet heavy clays in Arctic regions // *Geosciences*, 2019, vol. 9, p. 13.

Zarifi M., Javanmardi J., Hashemi H. et al. Experimental study and thermodynamic modelling of methane and mixed C1 + C2 + C3 clathrate hydrates in the presence of mesoporous silica gel // *Fluid Phase Equilib.*, 2016, vol. 423, p. 17–24.

Zaripova Y., Yarkovoi V., Varfolomeev M. et al. Influence of water saturation, grain size of quartz sand and hydrate-former on the gas hydrate formation // *Energies*, 2021, vol. 14, 1272.

Zhang Y., Taboada-Serrano P. Model for gas-hydrate equilibrium in porous media that incorporates pore-wall properties // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, vol. 22, p. 10900–10910.

Zhou J., Liang W., Wei C. Phase equilibrium condition for pore hydrate: Theoretical formulation and experimental validation // *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 2019, vol. 124, p. 12703–12721.

References

Istomin V.A., Yakushev V.S. *Gazovyye gidraty v prirodnykh usloviyakh* [Natural Gas Hydrates]. Moscow, Nedra, 1992, 236 p. (in Russian).

Istomin V.A., Chuvilin E.M., Bukhanov B.A. Evaluation of equilibrium water content in hydrate saturated porous media. In: *EAGE. Geomodel – 2015*. (Gelendzhik, Sept. 7–10, 2015). Gelendzhik, 2015, p. 1–5 (in Russian).

Istomin V.A., Chuvilin E.M., Bukhanov B.A. Fast estimation of unfrozen water content in frozen soils. *Earth's Cryosphere*, 2017, vol. XXI, No. 6, p. 116–120.

Istomin V.A., Chuvilin E.M., Makhonina N.A., Bukhanov B.A. Temperature dependence of unfrozen water content in sedi-

ments on the water potential measurements. *Kriosfera Zemli* [Earth's Cryosphere], 2009, vol. XIII, No. 2, p. 35–43 (in Russian).

Istomin V.A., Chuvilin E.M., Sergeeva D.V. et al. Influence of composition and external gas pressure on ice and hydrate formation in gas-saturated pore solutions. *Neftegazokhimiya* [Oil and Gas Chemistry], 2018, No. 2, p. 33–42 (in Russian).

Makogon Y.F. *Gidraty prirodnykh gazov* [Hydrates of Natural Gases]. Moscow, Nedra, 1974, 208 p. (in Russian).

Melnikov V.P., Nesterov A.N. Gas hydrate formation from porous mineralized water. *Kriosfera Zemli* [Earth's Cryosphere], 2001, vol. V, No. 1, p. 61–67 (in Russian).

Sposob opredeleniya soderzhaniya nezamerzshey vody v merylykh gruntakh [Method for determining the content of unfrozen water in frozen soils]: Patent RU 2654832 C1. Russian Federation: MIIK G01N 25/56 (2006.01). Chuvilin E.M., Istomin V.A., Bukhanov B.A. Patent Holder Skolkovo Institute of Science and Technology; No. 2017121829. Claimed 21.06.2017. Published 22.05.2018, Bull. No. 15 (in Russian).

Sposob opredeleniya soderzhaniya ravnovesnoy s gazovym gidratom porovoy vody v dispersnykh sredakh (varianty) [Method for determining the content of pore water in equilibrium with gas hydrate in dispersed media (variants)]: Patent RU 2391650 C1. Russian Federation: MIIK G01N 25/00 (2006.01). Chuvilin E.M., Istomin V.A., Safonov S.S. Patent Holder Schlumberger Technology B.V. (NL); No. 2008148000/28. Claimed 05.12.2008. Published 10.06.2010, Bull. No. 16 (in Russian).

Chuvilin E.M., Sokolova N.S., Bukhanov B.A. et al. Application of water-potential method for unfrozen water content determination in different frozen soils. *Earth's Cryosphere*, 2020, vol. XXIV, No. 5, p. 14–22.

Anderson R., Llamedo M., Tohidi B., Burgass R.W. Experimental measurement of methane and carbon dioxide clathrate hydrate equilibria in mesoporous silica. *J. Phys. Chem. B.*, 2003, vol. 107, p. 3507–3514.

Azimi A., Javanmardi J., Mohammadi A.H. Development of thermodynamic frameworks for modeling of clathrate hydrates stability conditions in porous media. *J. Mol. Liq.*, 2021, vol. 329, 115463. – <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115463>

Chen L.T., Sun C.Y., Chen G.J., Nie Y.Q. Thermodynamics model of predicting gas hydrate in porous media based on reaction-adsorption two-step formation mechanism. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, vol. 49, p. 3936–3943. – <https://doi.org/10.1021/ie901878p>

Chong Zh.R., Yang M., Khoo B.Ch., Linga P. Size effect of porous media on methane hydrate formation and dissociation in an excess gas environment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, vol. 55, p. 7981–7991. – <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03908>

Chuvilin E.M., Bukhanov B.A., Mukhametdinova A.Z. et al. Freezing point and unfrozen water contents of permafrost soils: Estimation by the water potential method. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2022, vol. 196, 103488. DOI: 10.1016/j.coldregions.2022.103488/

Chuvilin E.M., Gureeva O.M., Istomin V.A., Safonov S.S. Experimental method for determination of the residual equilibrium water content in hydrate-saturated natural sediments. In: *Proc. of the 6th Int. Conf. on Gas Hydrates (ICGH 2008)* (Vancouver, 6–10 July 2008). Vancouver, BC, Canada, 2008, p. 5490.

Chuvilin E.M., Istomin V.A. Temperature dependence of the equilibrium pore water content in gas hydrate contained sediments. In: *Proc. of the 10th Int. Conf. on Permafrost* (Salekhard, June 25–29, 2012). Yamal-Nenets Autonomous District, Russia, 2012, vol. 2, p. 57–60.

- Chuvilin E.V., Istomin V.A., Safonov S.S. Residual nonclathrated water in sediments in equilibrium with gas hydrate, comparison with unfrozen water. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2011, vol. 68, p. 68–73. – <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2011.05.006>
- Clarke M.A., Pooladi-Darvish M., Bishnoi P.R. A method to predict equilibrium conditions of gas hydrate formation in porous media. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, vol. 38, p. 2485–2490. – <https://doi.org/10.1021/ie980625u>
- Em Y., Stoporev A., Semenov A. et al. Methane hydrate formation in halloysite clay nanotubes. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, vol. 8, p. 7860–7868. – <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00758>
- Handa Y.P., Stupin D.Y. Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70-Å-radius silica gel pores. *J. Phys. Chem.*, 1992, vol. 96, p. 8599–8603. – <https://doi.org/10.1021/j100200a071>
- Hansen T.C., Falenty A., Kuhs W.F. Lattice constants and expansivities of gas hydrates from 10 K up to the stability limit. *J. Chem. Phys.*, 2016, vol. 144, 054301.
- Istomin V.A., Chuvilin E.M., Bulhanov B.A. Phase equilibria pore water–gas phase–bulk gas hydrates or ice. In: *Int. Conf. on Functional Materials for Frontier Energy Issues* (Novosibirsk, 1–5 Oct., 2015). Novosibirsk, 2015, p. 10.
- Istomin V.A., Chuvilin E.M., Bukhanov B.A., Uchida T. Pore water content in equilibrium with ice or gas hydrates in sediments. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2017, No. 137, p. 60–67. DOI: 10.1016/j.coldregions.2017.02.005/
- Kang S.P., Lee J.W., Ryu H.J. Phase behavior of methane and carbon dioxide hydrates in meso- and macro-sized porous media. *Fluid Phase Equilib.*, 2008, vol. 274, p. 68–72. – <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.09.003>
- Klauda J.B., Sandler S.I. Modeling gas hydrate phase equilibria in laboratory and natural porous media. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, vol. 40, p. 4197–4208. – <https://doi.org/10.1021/ie000961m>
- Lee S., Seo Y. Experimental measurement and thermodynamic modeling of the mixed $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ clathrate hydrate equilibria in silica gel pores: Effects of pore size and salinity. *Langmuir*, 2010, vol. 26, p. 9742–9748. – <https://doi.org/10.1021/la100466s>
- Li X.S., Zhang Y., Li G. et al. Gas hydrate equilibrium dissociation conditions in porous media using two thermodynamic approaches. *J. Chem. Thermodyn.*, 2008, vol. 40, p. 1464–1474. – <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.04.009>
- Liang W., Zhou J., Wei C. Uniqueness of the equilibrium relationship among temperature, pressure and liquid water content in hydrate-bearing soils. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 2021, vol. 88, 103820. – <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.103820>
- Liu H., Zhan S., Guo P. et al. Understanding the characteristic of methane hydrate equilibrium in materials and its potential application. *Chem. Eng. J.*, 2018, vol. 349, p. 775–781. – <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.150>
- Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M. et al. Stability and growth of gas hydrates below the ice–hydrate–gas equilibrium line on the P–T phase diagram. *Chem. Eng. Sci.*, 2010, vol. 65, No. 2, p. 906–914.
- Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Istomin V.A. Metastable states during dissociation of carbon dioxide hydrates below 273 K. *Chem. Eng. Sci.*, 2011, vol. 66, No. 1, p. 73–77.
- Method for determination of pore water content in equilibrium with gas hydrate in dispersed media: Patent US 2010/0139378
- A1. Chuvilin E.M., Istomin V.A., Safonov S.S.; Publ. 10 June 2010.
- Park T., Lee J.Y., Kwon T.H. Effect of pore size distribution on dissociation temperature depression and phase boundary shift of gas hydrate in various fine-grained sediments. *Energy Fuels*, 2018, vol. 32, p. 5321–5330. – <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00074>
- Sell K., Quintal B., Kersten M., Saenger E.H. Squeezing flow due to interfacial water films in hydrate bearing sediments. *Solid Earth*, 2018, vol. 9, p. 699–711.
- Seo Y., Lee H., Uchida T. Methane and carbon dioxide hydrate phase behavior in small porous silica gels: Three-phase equilibrium determination and thermodynamic modeling. *Langmuir*, 2002, vol. 18, p. 9164–9170. – <https://doi.org/10.1021/la0257844>
- Sergeeva D., Istomin V., Chuvilin E. et al. Influence of hydrate-forming gas pressure on equilibrium pore water content in soils. *Energies*, 2021, vol. 14, No. 7, 1841. – <https://doi.org/10.3390/en14071841>
- Smith D.H., Wilder J.W., Seshadri K. Methane hydrate equilibria in silica gels with broad pore-size distributions. *AIChE J.*, 2002, vol. 2, p. 393–400.
- Smith D.H., Seshadri K., Uchida T., Wilder J.W. Thermodynamics of methane, propane, and carbon dioxide hydrates in porous glass. *AIChE J.*, 2004, vol. 7, p. 1589–1598. – <https://doi.org/10.1002/aic.10141>
- Uchida T., Ebinuma T., Ishizaki T. Dissociation condition measurements of methane hydrate in confined small pores of porous glass. *J. Phys. Chem. B.*, 1999, vol. 103, p. 3659–3662.
- Uchida T., Ebinuma T., Takeya S. et al. Effects of pore sizes on dissociation temperatures and pressures of methane, carbon dioxide and propane hydrate in porous media. *J. Phys. Chem. B.*, 2002, vol. 106, p. 820–826. – <https://doi.org/10.1021/jp012823w>
- Uchida T., Takeya S., Chuvilin E.M. et al. Decomposition of methane hydrates in sand, sandstone, clays and glass beads. *J. Geophys. Res.*, 2004, vol. 109, B05206. – <https://doi.org/10.1029/2003JB002771>
- Wilder J.W., Seshadri K., Smith D.H. Modeling hydrate formation in media with broad pore size distributions. *Langmuir*, 2001, vol. 17, p. 6729–6735.
- Yakushev V.S. Experimental modeling of methane hydrate formation and decomposition in wet heavy clays in Arctic regions. *Geosciences*, 2019, vol. 9, p. 13.
- Zarifi M., Javanmardi J., Hashemi H. et al. Experimental study and thermodynamic modelling of methane and mixed $\text{C}_1 + \text{C}_2 + \text{C}_3$ clathrate hydrates in the presence of mesoporous silica gel. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, vol. 423, p. 17–24. – <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.03.018>
- Zaripova Y., Yarkovoi V., Varfolomeev M. et al. Influence of water saturation, grain size of quartz sand and hydrate-former on the gas hydrate formation. *Energies*, 2021, vol. 14, 1272. – <https://doi.org/10.3390/en14051272>
- Zhang Y., Taboada-Serrano P. Model for gas-hydrate equilibrium in porous media that incorporates pore-wall properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, vol. 22, p. 10900–10910. – <https://doi.org/10.1039/D0CP01263G>
- Zhou J., Liang W., Wei C. Phase equilibrium condition for pore hydrate: Theoretical formulation and experimental validation. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 2019, vol. 124, p. 12703–12721. – <https://doi.org/10.1029/2019JB018518>

Поступила в редакцию 30 января 2024 г.,
после доработки – 27 мая 2024 г.,
принята к публикации 23 июня 2024 г.