

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ НЕФТИ И ГАЗА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

*Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции,
посвященной 75-летию заслуженного деятеля науки РФ, профессора
Эдуарда Антоновича Бондарева*

*Якутск, Россия
24 — 28 августа 2011 г.*

Якутск - 2011
Ахсаан

УДК 553.981:544.46: 519.63:550.8
ББК 26

Редакционная коллегия:
Ответственный редактор — чл.-корр. РАН А.Ф. Сафронов
Секретари — к.т.н. Е.Ю. Шиц, к.ф.-м.н. И.И. Рожин

Утверждено к печати ученым советом
Института проблем нефти и газа СО РАН

Теоретические и практические аспекты исследований природных и искусственных газовых гидратов / Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции, Якутск, 24-28 августа 2011 г. — Якутск: Ахсаан, 2011. — 216 с.

ISBN 978-5-905070-04-4

В сборник включены материалы докладов, представленных на Всероссийскую научно-практическую конференцию, посвященную 75-летию заслуженного деятеля науки РФ, профессора Эдуарда Антоновича Бондарева. Тематика докладов посвящена следующему кругу вопросов: кинетика и термодинамика образования, роста и разложения газовых гидратов; исследование свойств газовых гидратов; распределение и оценка запасов природных газовых гидратов; предсказание, мониторинг и предупреждение гидратообразования; газогидраты в пористой среде; газовые гидраты и экология; разделение и хранение газа.

Статьи в сборнике публикуются в авторской редакции.

УДК 553.981:544.46: 519.63:550.8
ББК 26

ISBN 978-5-905070-04-4

© Институт проблем нефти и газа СО РАН, 2011

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
<i>Растегаев И.К., Будугаева В.А.</i> К 75-летию Эдуарда Антоновича Бондарева.	7
<i>Бондарев Э.А., Аргунова К.К., Рожин И.И.</i> Влияние пластовых параметров на образование гидратов в газовых скважинах в многолетнемерзлых породах	11
<i>Бондарев Э.А., Рожин И.И., Аргунова К.К.</i> Влияние перепада давления на добычу газа из Мессояхского месторождения	18
<i>Варнавский В.Г.</i> Юго-восток Сибирской платформы. Алдано-Майская краевая синеклиза: возможности формирования природных газовых гидратов в позднедокембрийских и раннекембрийских литолого-структурных комплексах.	23
<i>Васильев А.А.</i> Оценки взрывоопасности газогидратов	26
<i>Вахнин М.Г.</i> Перспективные зоны образования газогидратных скоплений на севере Тимано-Печорской провинции	32
<i>Власов В.А., Заводовский А.Г., Мадыгулов М.Ш.</i> Исследование метастабильных состояний газовых гидратов фреона-12 методом ДТА.	36
<i>Дучков А.Д., Соколова Л.С.</i> Обоснование геотермического метода обнаружения газовых гидратов в поддонных осадках	40
<i>Иванов Б.Д., Григорьев Ю.М.</i> Определение времени разработки газ-газогидратного пласта из материального баланса при понижении давления в условиях сохранности двухфазного равновесия.	49
<i>Ильдяков А.В., Манаков А.Ю.</i> Гидратообразование в тройной системе гелий-метан-вода.	53
<i>Калачева Л.П., Федорова А.Ф.</i> Состав и физико-химические свойства синтезированных гидратов природного газа Иреляхского ГНМ	61
<i>Калачева Л.П., Ломовский О.И., Ломаева С.Ф., Федорова А.Ф., Корякина В.В.</i> Последствия механической обработки синтезированных гидратов природного газа	66
<i>Калмычков Г.В., Хачикубо А., Егоров А.В., Хлыстов О.М., Земская Т.И.</i> Геохимические характеристики байкальского метана	75
<i>Капитонова Т.А., Стручкова Г.П.</i> Оценка влияния параметров потока газа на образование и диссоциацию газовых гидратов в магистральных трубопроводах	82
<i>Козлов С.В.</i> О Роли гидротермобарического барьера в эволюции газовых гидратов. . .	86
<i>Козлов С.В.</i> Способ утилизации нефтяного и природного газа	94
<i>Корнеев Б.В.</i> Гидратная осушка углеводородных газов.	96
<i>Корякина В.В., Калачева Л.П.</i> Влияние цеолитов на характер протекания химических превращений гидратов природного газа при механической активации	102
<i>Левин И.В., Глазков О.В., Полтавский Д.А., Николайчук С.Н.</i> Технологии гидратного транспорта: перспективы в России, оценка применимости	106
<i>Лифшиц С.Х., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Глянцева Ю.С.</i> Влияние потоков углеводородов на состояние современного климата	115
<i>Манаков А.Ю.</i> Исследования газовых гидратов в лаборатории клатратных соединений ИНХ СО РАН, обзор работ	118
<i>Мельников В.П., Нестеров А.Н., Решетников А.М.</i> Особенности диссоциации газовых гидратов при температурах ниже 273 К.	120

<i>Мусакаев Н.Г., Хасанов М.К.</i> Условия возникновения объемной области образования гидрата при инъекции газа в пористую среду, в исходном состоянии заполненную газом и водой.	126
<i>Пеньковский В.И., Корсакова Н.К.</i> Абляция непроницаемых включений в потенциальном потоке.	131
<i>Портнягин А.С., Шишкин А.С.</i> Разработка метода получения гидратов природного газа на установке, имитирующей термобарические условия шельфовой зоны северных морей.	139
<i>Сафронов А.Ф.</i> Природные газовые гидраты и лавинная седиментация.	142
<i>Семенов М.Е., Шиц Е.Ю.</i> Исследование особенностей искусственного получения гидратов метана и этана в установке изохорного типа.	147
<i>Сивцев А.И., Рожин И.И.</i> Новый этап газоносности техногенного генезиса под мерзлотно-гидратным флюидоупором.	154
<i>Сизиков А.А., Манаков А.Ю., Родионова Т.В.</i> Исследование фазовой диаграммы тройной гидратообразующей системы метан - бромид тетра - <i>n</i> - бутиламмония - вода.	161
<i>Стопорев А.С., Манаков А.Ю., Алтунина Л.К.</i> Изучение образования газовых гидратов в эмульсиях вода/декан и вода/нефть.	169
<i>Тупысев М.К.</i> Динамика гидратообразования в призабойной зоне при разработке низкотемпературных газовых залежей (на примере Чаяндинского месторождения).	177
<i>Файзуллин М.З., Виноградов А.В., Коверда В.П.</i> Получение гидратов метана и пропана в низкотемпературных конденсатах водно-газовой смеси.	181
<i>Шаганов В.Ш., Мусакаев Н.Г., Уразов Р.Р.</i> Численное исследование процессов образования и разложения газогидратного слоя в горизонтальном канале.	186
<i>Шакиров Р.Б., Обжиров А.И.</i> Западно-Тихоокеанский газогидратоносный пояс.	191
<i>Шаламов В.В., Поденко Л.С., Молокитина Н.С.</i> Образование, диссоциация гидратов пропана в «сухой воде» по данным дифференциального термического анализа.	200
<i>Бескрованов В.В., Бескрованова И.В., Кравцова О.Н., Лепова К.Я.</i> О причинах многообразия свободного углерода в природе.	206
<i>Глянцева Ю.С., Зуева И.Н., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х.</i> Геохимическая характеристика почвогрунтов при разливе легких нефтепродуктов.	210

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий сборник составлен из материалов, представленных на Всероссийской научно-практической конференции «Теоретические и практические аспекты исследований природных и искусственных газовых гидратов». В сборник вошли доклады, в которых рассмотрены различные аспекты геологии, механики, кинетики и термодинамики газовых гидратов.

Конференция посвящена 75-летию Эдуарда Антоновича Бондарева, доктора технических наук, профессора, заслуженного деятеля науки РФ и РС (Я), внесшего значительный вклад в развитие нового научного направления: механика гидратообразования в системах добычи и транспорта природного газа. Э.А. Бондаревым были предложены новые подходы к решению задач теплового и механического взаимодействия скважин и трубопроводов с мерзлыми горными породами, что способствовало повышению надежности и эффективности их работы в районах Крайнего Севера.

Данное издание подготовлено в Институте проблем нефти и газа СО РАН, у истоков организации которого стоял Э.А. Бондарев: на момент создания – в должности заместителя директора по научным вопросам и заведующего лабораторией механики транспорта нефти и газа, в настоящее время – в должности главного научного сотрудника лаборатории техногенных газовых гидратов.

В заседаниях конференции принимают участие сотрудники научных учреждений РАН, СО РАН, ДВО РАН, УрО РАН и ведущих ВУЗов страны из гг. Владивостока, Екатеринбургa, Ижевска, Иркутска, Ишимбай, Китами (Япония), Москвы, Новосибирска, Перми, Санкт-Петербурга, Стерлитамака, Сыктывкара, Томска, Тюмени, Уфы, Хабаровска и Якутска. Среди которых есть представители организаций: ООО «Брукер», ООО «Газпром ВНИИГАЗ», ООО «Лукойл-Пермь», ООО Тюменский нефтяной научный центр, ОАО «Гипротюменнефтегаз», ОАО «ТомскНИПИнефть» и ОАО РПИИ «Якутпроект».

Конференция проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 11-05-06062-г), грантодержателем которого вот уже на протяжении 15 лет является Эдуард Антонович Бондарев.

**Ученый секретарь ИПНГ СО РАН, к.т.н.
В.А.БУДУГАЕВА
Август 2011 г.**



К 75-ЛЕТИЮ ЭДУАРДА АНТОНОВИЧА БОНДАРЕВА

Растегаев И.К.¹, Будугаева В.А.²

(¹Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН, Якутск;

²Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск)

14 июля 2011 года исполнилось 75 лет со дня рождения доктора технических наук, профессора, заслуженного деятеля науки Российской Федерации и Якутской АССР Эдуарда Антоновича Бондарева.

Родился он в Белоруссии, в красивом живописном городке Мозырь, который был атакован немцами в первые дни войны. Эдуард Антонович до сих пор помнит начало войны, эвакуацию и всё, что связано с её первыми месяцами, хотя было тогда ему совсем мало лет.

После освобождения Белоруссии, семья вернулась в Мозырь, и здесь в 1954 году Эдуард окончил школу с серебряной медалью. Кстати, школа располагалась в здании бывшей мужской гимназии, в которой в течение двух лет учился Эдуард Карлович Пекарский (1858-1934), советский языковед, фольклорист, почетный член АН СССР, автор словаря якутского языка и работ по этнографии якутов и эвенков. Э.Бондарев очень хотел учиться в МГУ, но из-за материальных трудностей (в семье было трое детей) поступил в Московский институт нефтехимической и газовой промышленности имени И.М.Губкина (МИНХ и ГП), поскольку в этом институте была самая большая стипендия среди Московских вузов. Он хорошо и легко учился, но как только оформился на работу, понял, что его математическая подготовка не соответствует уровню требований того отдела, где ему предстояло работать. К счастью, была в то время такая система подготовки инженерных кадров, которая заключалась в повышении их математической квалификации.

По настоящему научной работой Эдуард начал заниматься под руководством члена-корреспондента Л.А.Галина в Институте механики АН СССР, хотя первые шаги на этом поприще были сделаны еще при работе над дипломным проектом. Защитив кандидатскую диссертацию, он вернулся в МИНХ и ГП им. Губкина, где 5 лет проработал в Проблемной газовой лаборатории.

В Институт физико-технических проблем Севера Якутского филиала Эдуард Антонович приехал в 1970 году по приглашению Н.В.Черского. В 1968 году группа советских ученых, среди которых был Н.В.Черский, обнаружила возможность существования природного газа в естественных условиях в виде газовых гидратов. К тому времени уже были известны случаи образования гидратов в призабойной зоне газоносных пластов, отложение их на стенках скважин при добыче и транспортировке газа в северных районах. Ускоренное развитие добычи газа в этих районах привело к необходимости создания теоретических основ образования и разложения газовых гидратов в системах добычи и транспорта газа. Э.А.Бондареву и возглавляемому им коллективу лаборатории, в которой на момент её образования было четыре человека, а через год, в 1971 году, она пополнилась выпускниками Днепропетровского университета М.Каниболотским, Г.Бабе и М.Дубиной, предстояло решить эту проблему. Только с их приездом, благодаря их отличной математической подготовке, можно было осуществить задуманное – так рассказывал Эдуард Антонович, давая интервью в 1976 году журналисту газеты «Наука в Сибири» И.Алябьевой. Через некоторое время лаборатория пополнилась ещё пятью сотрудниками - выпускниками ЯГУ, целенаправленной подготовкой которых занимался сам Э.А.Бондарев. Надо отметить, что все они - 8 человек

— и днепропетровцы, и якутяне под руководством Эдуарда Антоновича защитили диссертации, четверо стали докторами наук.

Э.А.Бондарев с сотрудниками внесли значительный вклад в создание и развитие теории образования и разложения газовых гидратов в системах добычи и транспорта газа. Они создали современный раздел подземной гидравлики — неизотермическая фильтрация газа. Большой вклад профессора Э.А.Бондарева — в изучении взаимодействия инженерных сооружений с мерзлыми грунтами и горными породами.

С самого начала работы в Якутске Э.А.Бондарев, зная удаленность региона от столиц ученого мира, активно стал налаживать контакты с коллегами из Москвы, Новосибирска, Иркутска, Тюмени, Казани и т.д. Таким образом он познакомился с А.Воеводиным, когда приехал в Институт гидродинамики ННЦ. Вспоминает Э.А.Бондарев: «По рекомендации тогда ещё члена-корреспондента РАН, а теперь академика О.Ф.Васильева я познакомился с Анатолием Воеводиным. Понял, что с помощью алгоритмов, которые он разрабатывал для задач прикладной газовой динамики, мы могли получить не только качественные, но и количественные результаты — именно это нам и нужно было». Вспоминает А.Воеводин: «Все сотрудники Э.Бондарева побывали у нас. Кто учился, кто проходил стажировку. Обсуждали с ними весь ход работы, все детали, для непосвященных второстепенные. Работа шла успешно». Вот комментарий по этому поводу заведующего отделом прикладной гидродинамики ИГиЛ СО РАН члена-корреспондента РАН В.В.Пухначёва: «Стаж совместной работы Воеводина и Бондарева — 40 лет. Итог их общего труда — три монографии, десятки статей и докладов на всесоюзных и международных конференциях, ученики в Якутске и Новосибирске, выросшие на творческой кухне двух докторов наук». В свое время Михаил Алексеевич Лаврентьев поставил свою подпись на договоре о творческом сотрудничестве между Институтом гидродинамики и математиками Якутского филиала СО АН. Прошедшие годы показали: сотрудничество оказалось действительно творческим.

И действительно, с учениками Э.Бондареву повезло (а может быть, наоборот?). Их у него — великое множество, и все до единого гордятся, что таковыми являются. «Несущий в себе творческий заряд», «он из тех людей, встреча с которыми обогащает», «мне повезло рядом с ним работать», «не перестаю удивляться глубине его знаний, многообразию интересов: литература, живопись, музыка, шахматы...», при этом — «научная принципиальность, добросовестность, готовность поделиться своими идеями» — признаются ученики, сами уже давно ставшие профессорами.

Долгие годы Э.А.Бондарев был заместителем директора по научной работе Института физико-технических проблем Севера СО РАН, и когда на базе ИФТПС создавался Институт проблем нефти и газа, то, думается, не было сомнений, кого пригласить на должность заместителя директора. И совсем непросто было находиться в этой должности на начальном этапе создания института, поскольку в это время ещё продолжались «шоковые» годы для всей российской науки. Приходилось решать совсем непростые вопросы, но решение ещё более непростых проблем — научных — доставляет Э.А.Бондареву истинное удовольствие. Наступает вечер, и он возвращается к своим формулам, математическим моделям, чтобы связать их воедино, отшлифовать так, чтобы каждому было понятно, о чем идет речь. В связи с этим вспоминается курьезный случай. Лет так восемь тому назад в Институт проблем нефти и газа пришел молодой человек, окончивший Московский университет нефтехимической и газовой промышленности им. Губкина, чтобы поступить в аспирантуру института. Ему посоветовали обратиться с этим к Э.А.Бондареву. На что у молодого человека расширились глаза, и он спросил: «Он что, ещё жив?» Как оказалось впоследствии, студенты учились по одной из книжек Э.А.Бондарева, за которой устраивалась очередь в

библиотеку университета, и по этой причине она была сильно потрепанная, но материал по ней усваивался легко.

«Результат научного творчества — это некое зачеркивание того, что уже было сделано, достигнуто, — говорит о себе доктор технических наук, профессор Э.Бондарев. — А таких зачеркиваний у меня ещё не счесть. Это как у актера, который говорит, что главная роль им еще не сыграна. Есть фрагменты, которые можно считать законченными, есть и такие, которые ещё надо шлифовать, делать их более «красивыми», а есть и идеи, которые предстоит реализовать. Творчество ведь не кончается никогда...» И тем не менее, профессор Э.А.Бондарев в своей профессиональной деятельности достиг очень многого.

Под руководством Эдуарда Антоновича основано и уже более 30 лет успешно развивается новое научное направление — механика гидратообразования в системах добычи и транспорта газа. Здесь на основе принципов механики многофазных сред созданы математическая модель многофазной неизотермической фильтрации с учетом образования (диссоциации) гидратов при добыче газа и модель образования гидратов при течении газа в скважинах и трубопроводах. Первая из этих моделей позволила предсказать ряд новых эффектов в динамике гидратообразования в продуктивных пластах, а также решить важную практическую задачу об эффективности теплового воздействия на призабойную зону газоносных пластов. С помощью второй модели дана количественная оценка особенностей динамики роста гидратного слоя в скважинах и магистральных газопроводах и выявлены те технологические параметры процесса, надлежащий выбор которых дает возможность либо полностью исключить образование гидратов, либо свести к минимуму его отрицательные последствия для систем добычи и транспорта газа. Профессор Э.А.Бондарев предложил новые подходы к решению задач теплового и механического взаимодействия скважин и трубопроводов с мерзлыми горными породами, которые основаны на оценке тепловых процессов конвективного переноса и теплопроводности с фазовыми переходами, а также — новую формулировку задачи Стефана с учетом неупругой деформации мерзлых пород. Использование этих подходов способствовало повышению надежности и эффективности работы нефтяных и газовых скважин в районах Крайнего Севера (Республика Саха (Якутия), Тюменская область и Красноярский край). Эти результаты вошли в Регламент по строительству скважин в зоне многолетней мерзлоты, утвержденный Миннефтепромом СССР.

С 2000 года по настоящее время при непосредственном участии и под научным руководством Э.А.Бондарева выполняется ряд фундаментальных исследований по математическому моделированию природных явлений в многолетнемерзлых горных породах и технологических процессов взаимодействия линейных и подземных сооружений с этими породами. Долгие годы он участвовал в выполнении проектов в Программах РАН «Мировой океан» и «Изменение окружающей среды и климата: природные катастрофы» и междисциплинарных интеграционных проектов СО РАН. На протяжении 15 лет Российский фонд фундаментальных исследований поддерживает исследования Э.А.Бондарева.

Разработки Э.А.Бондарева нашли широкое практическое применение при решении задач повышения оперативности управления режимом работы эксплуатационных скважин за счет своевременного воздействия на призабойную зону либо ингибиторами гидратообразования, либо забойными нагревателями, что повысило надежность систем газоснабжения в целом.

Эдуард Антонович не ограничивается только научной работой. Он ведет большую общественную работу, являясь членом двух диссертационных докторских советов: Физико-технического института СВФУ им. М.К.Аммосова и Института мерзлотоведения СО РАН.

Вот уже 25 лет Э.А.Бондарев является членом Российского Национального комитета по теоретической и прикладной механике, а более 10 лет — экспертом РФФИ.

Общение с Эдуардом Антоновичем доставляет истинное удовольствие. Он всегда окружен людьми и от него исходит положительная энергетика. От него узнаешь что-то новое, интересное. Э.Бондарев — яркий запоминающийся ученый. Только одно его оппонирование диссертаций — аргументированный и интересный анализ научного материала, а выступления на конференциях, ученых советах, совещаниях всегда профессиональны.

Дар понимания музыки и поэзии у Эдуарда Антоновича органичен и соответствует его всесторонним дарованиям. Он обладает острым юмором, а его переложение докторской диссертации И.Растегаева на язык сатирического стиха до сих пор вспоминают ученые Института мерзлотоведения.

Думается, что прекрасно организованный ум в сочетании с чувством гармонии, с чувством прекрасного, позволит Э.А.Бондареву творить ещё многие и многие годы. Так пожелаем же ему ещё не раз испытать чувство радости от полученного научного результата, от хорошего творчества ученика, от прекрасных стихов, хорошей музыки и всего того, что так любит Эдуард Антонович.

**ВЛИЯНИЕ ПЛАСТОВЫХ ПАРАМЕТРОВ
НА ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТОВ В ГАЗОВЫХ СКВАЖИНАХ
В МНОГОЛЕТНЕМЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ**

*Бондарев Э.А., Аргунова К.К., Рожин И.И.
(Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск)*

**INFLUENCE OF RESERVOIR PARAMETERS ON HYDRATE FORMATION
IN GAS WELLS IN PERMAFROST ROCKS**

*Bondarev E.A., Argunova K.K., Rozhin I.I.
(Institute of Oil and Gas Problems, SB RAS, Yakutsk)*

Within the frames of the generalized mathematical model of dynamics of hydrate formation (dissociation) in gas wells based on the mass and energy conservation laws for the real gas flow in pipes it is shown that the main parameters determining a complete plugging of wells by hydrates are well depth, reservoir pressures and temperature, gas composition and permafrost thickness. The authors give the examples of real situations of gas production from the fields in different regions of Russia.

При добыче природного газа в северных регионах необходимо учитывать природные факторы: низкие климатические температуры и наличие мощной толщи многолетней мерзлоты. Установлено, что эти факторы в значительной степени определяют технологические режимы добычи газа. Это вызвано тем, что природный газ при определенных термодинамических условиях, соединяясь с водой, образует твердые кристаллические соединения, которые называются газовыми гидратами.

Таким образом, добыча природного газа в Западной и Восточной Сибири осложняется возможностью образования гидратов как в призабойной зоне, так и в стволе скважин. Образование гидратов в призабойной зоне приводит к снижению продуктивности скважин, тогда как их образование в стволе может привести к полному прекращению подачи газа. Такие аварийные ситуации могут иметь самые тяжелые последствия. В настоящее время единственным средством борьбы с этим нежелательным явлением является закачка в скважины метанола или других ингибиторов гидратообразования. Эта мера малоэффективна, так как метанол выносится из скважин вместе с добываемым газом, и она существенно повышает себестоимость добычи и транспорта газа. Следовательно, актуальной является задача выбора таких режимов отбора газа, при которых эти аварийные ситуации можно исключить, или снизить их влияние на надежность газоснабжения.

Для описания образования и отложения гидратов в скважинах и газопроводах в работе [1] была предложена квазистационарная математическая модель, в которой движение реального газа в трубах описывается в рамках трубной гидравлики, а динамика образования гидрата — в рамках обобщенной задачи Стефана, в которой температура фазового перехода «газ — гидрат» существенно зависит от давления в потоке газа. В этой модели, основанной на законах сохранения массы и энергии для потока газа, уравнения неразрывности, движения и энергии газа сведены к виду:

$$\frac{dp}{dx} = -\rho g \sin \varphi - \frac{\sqrt{\pi} \psi M^2}{4\rho S^{2.5} S_0^{2.5}}, \quad (1)$$

$$\frac{dT}{dx} - \varepsilon \frac{dp}{dx} = \frac{\pi D \alpha}{c_p M} (T_e - T) - \frac{g}{c_p} \sin \varphi, \quad (2)$$

где ρ — плотность газа; g — гравитационное ускорение; c_p — удельная теплоемкость газа; S , D — поперечное сечение и диаметр трубы; x — координата вдоль оси трубы; p — давление; φ — угол наклона трубы, отсчитываемый от фиксированной горизонтальной плоскости; ψ — коэффициент гидравлического сопротивления; T_e — температура окружающей среды; T — температура газа; α — суммарный коэффициент теплопередачи; $M = \rho v S$ — массовый расход газа, являющийся константой; v — скорость течения газа; нулевой индекс обозначает начальное состояние.

Плотность газа связана с давлением и температурой уравнением состояния

$$\rho = \frac{p}{zRT}, \quad z = z(p, T), \quad \varepsilon = \frac{RT^2}{c_p p} \frac{dz}{dT}, \quad (3)$$

где R — газовая постоянная, z — коэффициент несовершенства газа, ε — коэффициент дросселирования. При практических расчетах транспорта природного газа наиболее часто используется уравнение Бертло [2]: $z = 1 + 0.07 \frac{p}{p_c} \frac{T_c}{T} \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right)$, но данное уравнение приме-

нимо при небольших давлениях (до 10 МПа). Недавно в нашей работе [3] было показано, что при высоких давлениях и температурах достаточно хорошо согласуется с эксперимен-

тальными данными уравнение Латонова-Гуревича [4] $z = \left(0.17376 \ln \left(\frac{T}{T_c} \right) + 0.73 \right)^{p/p_c} + 0.1 \frac{p}{p_c}$.

Отметим, что в выражениях z давление и температура относятся к своим критическим значениям, которые зависят от состава природного газа.

Уравнение, описывающее изменение площади проходного сечения скважины S с течением времени t , записывается в безразмерном виде, который соответствует постоянному значению коэффициента теплопередачи от движущегося в трубе газа к гидратному слою:

$$\frac{dS}{d\tau} = b_2 \frac{T_e - T_{ph}(p)}{1 - b_2 \ln S} - b_1 \sqrt{S} (T_{ph}(p) - T), \quad (4)$$

где $b_1 = \frac{\alpha_1 D_0}{4\lambda_h}$, $b_2 = \frac{\alpha_2 D_0}{4\lambda_h}$, α_1 — коэффициент теплообмена между газом и слоем гидрата;

α_2 — коэффициент теплообмена между слоем гидрата и горной породой; λ_h — теплопро-

водность гидрата; безразмерное время $\tau = \frac{\lambda_h T_c}{\rho_h l_h D_0^2} t$, T_c — критическая температура газа, ρ_h

— плотность гидрата, l_h — удельная теплота образования гидрата; $T_{ph}(p) = a \ln p + b$ — равновесная температура образования гидрата, где эмпирические коэффициенты a и b зависят от состава газа.

Начальные условия для уравнений (1), (2) и (4) сформулируем в виде:

$$p(0) = p_0, \quad T(0) = T_0, \quad S(0) = S_0. \quad (5)$$

В настоящей работе эта модель модифицируется на случай зависимости коэффициента от изменяющейся во времени площади проходного сечения трубы. Для вывода соответ-

ствующей зависимости используется известная полуэмпирическая формула для коэффициента теплопередачи при турбулентном течении газа в трубах [5]:

$$Nu = 0.023 Pr^{0.43} Re^{0.8}, \quad (6)$$

где $Nu = \frac{\alpha_1 D}{\lambda_g}$, Pr , $Re = \frac{vD\rho}{\mu}$ — параметры Нуссельта, Прандтля и Рейнольдса, соответственно; μ , λ_g — динамическая вязкость и теплопроводность газа.

Теперь, используя выражение для массового расхода газа, из формулы (6) получим:

$$\frac{\alpha_1 D_0}{\lambda_g} = 0.023 Pr^{0.43} \left(\frac{M_0}{D_0 \mu} \right)^{0.8} \left(\frac{\pi}{4} \right)^{0.1} \frac{M^{0.8}}{S^{0.9}}. \quad (7)$$

Изменяется и алгоритм вычислений. В тех сечениях скважины, где образуется гидратный слой, то есть, где безразмерная величина проходного сечения S меньше 1, коэффициент теплообмена в уравнении (2) вычисляется по формуле (7), и при этом значение температуры горных пород T_e заменяется на температуру фазового перехода «газ—гидрат» T_{ph} .

Расчеты выполнялись при следующих значениях параметров, соответствующих 1) Средне-Вилюйскому месторождению Якутии и 2) Мессояхскому месторождению Красноярского края:

1) $\alpha = 5.82$ Вт/(м²·К), $R = 520$ Дж/(кг·К), $D = 0.1$ м, $\varphi = 90^\circ$, $\psi = 0.02$, $\rho_h = 920$ кг/м³, $l_h = 510000$ Дж/кг, $\lambda_h = 1.88$ Вт/(м·К), $\lambda_g = 0.0307$ Вт/(м·К), $c_p = 2300$ Дж/(кг·К), $Pr = 0.886$, $\mu = 1.3 \cdot 10^{-5}$ Па·с, $p_0 = 240 \cdot 10^5$ Па, $T_0 = 323$ К, $p_c = 46.573 \cdot 10^5$ Па, $T_c = 205.239$ К, $a = 7.009$, $b =$

178.28 , $L = 2550$ м, $T_{e0} = 328$ К, $\Gamma = 0,0256$ К/м, $T_e = \begin{cases} T_{e0} - \Gamma x, & 0 < x < L - 400 \text{ м} \\ 271.15 \text{ К}, & L - 400 \text{ м} < x < L \end{cases}$; состав газа (об.%): $CH_4 - 90.34$, $C_2H_6 - 4.98$, $C_3H_8 - 1.74$, $i-C_4H_{10} - 0.22$, $n-C_4H_{10} - 0.41$, $C_5H_{12+} - 1.55$, $CO_2 - 0.28$, $N_2 - 0.48$;

2) $p_0 = 66 \cdot 10^5$ Па, $T_0 = 282.91$ К, $p_c = 46.893 \cdot 10^5$ Па, $T_c = 191.202$ К, $a = 10.036$, $b = 126.023$, $L = 900$ м, $T_{e0} = 283.15$ К, $\Gamma = 0.024$ К/м; состав газа (об.%): $CH_4 - 99.169$, $C_2H_6 - 0.003$, $C_3H_8 - 0.009$, $i-C_4H_{10} - 0.002$, $n-C_4H_{10} - 0.002$, $C_5H_{12+} - 0.018$, $CO_2 - 0.611$, $N_2 - 0.186$; остальные параметры имеют те же значения, что и в первом варианте.

Здесь приняты обозначения: L — глубина скважины, T_{e0} — температура на забое скважины, Γ — геотермический градиент. Видно, что эти месторождения имеют существенно различные составы природного газа, пластовые условия и глубины продуктивного горизонта при примерно равной мощности многолетней мерзлоты. Критические параметры были определены по методике Кау W.B. [6], а постоянные a и b найдены путем аппроксимации кривой термодинамического равновесия гидратообразования, определяемой по методике Sloan E. Dendy [7] при известном составе газа.

Предварительно заметим, что на начальном этапе вычислялся оптимальный массовый расход газа, соответствующий минимуму тепловых потерь в отсутствие гидратного слоя. Для Средне-Вилюйского месторождения он оказался равным 8 кг/с, а для Мессояхского — 2.5 кг/с. В последующем вычислительном эксперименте варьировались начальные значения свободного сечения скважины и массовый расход.

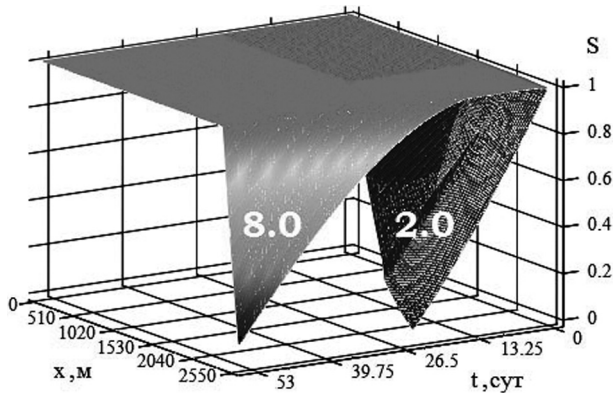


Рис. 1. Изменения площади проходного сечения скважины Средне-Вилейского месторождения по глубине и во времени при $S(0) = 1$ (сечение свободно от гидратов; цифры на поверхностях соответствуют значениям массового расхода газа в кг/с)

Проанализируем результаты расчетов. Рис. 1 иллюстрирует изменения площади проходного сечения скважины для двух значений массового расхода. В начальный момент скважина свободна от гидратов, то есть $S(0) = 1$. Прежде всего, отметим, что с увеличением массового расхода возрастает длительность процесса полной закупорки скважины гидратами: для оптимального расхода 8 кг/с она составляет примерно 55 суток (в модели с постоянным коэффициентом теплопередачи она равна примерно 2 суткам [8]), а для меньшего расхода — почти 24 суток. Этот результат следует из формулы (7), согласно которой коэффициент теплопередачи от газа к гидратному слою растет с увеличением массового расхода.

При этом образование гидратов начинается на разных глубинах. Более детально это можно видеть, сравнив соответствующие кривые на рис. 2 и рис. 3. При большом расходе точка пересечения температуры газа (кривые 1 и 2) и равновесной температуры гидратообразования (кривая 3) соответствует глубине $2550 - 2500 = 50$ м, а во втором — $2550 - 2246 = 304$ м. Из рис. 2 и рис. 3 также видно, что по мере закупорки проходного сечения температура газа понижается, что соответствует резкому падению давления вблизи устья

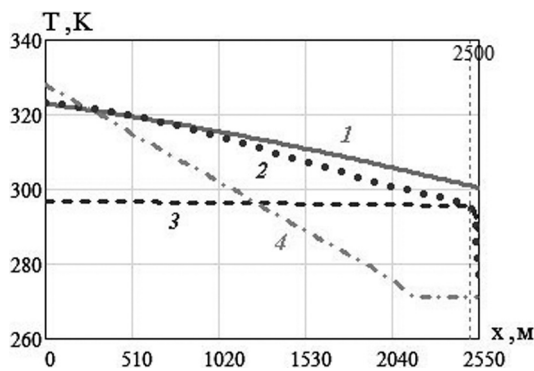


Рис. 2. Изменение температуры газа с глубиной для скважины Средне-Вилейского месторождения при $M = 8$ кг/с (1 — $t = 3$ часа, 2 — $t = 54.8$ суток, 3 — равновесная температура гидратообразования, 4 — температура горных пород).

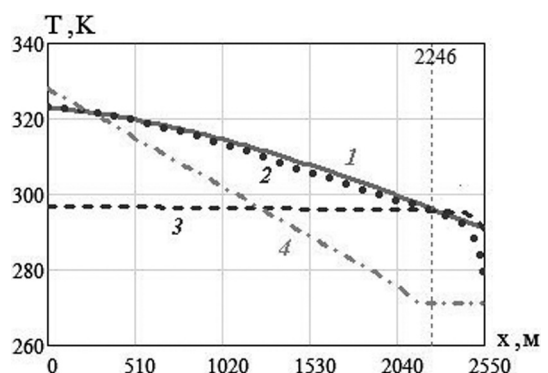


Рис. 3. Изменение температуры газа с глубиной для скважины Средне-Вилейского месторождения при $M = 2$ кг/с (1 — $t = 3$ часа, 2 — $t = 23.8$ суток, 3 — равновесная температура гидратообразования, 4 — температура горных пород).

Рис. 4. Изменение давления газа с глубиной для скважины Средне-Виллойского месторождения при $M = 8$ кг/с (1 — $t = 3$ часа, 2 — $t = 54.8$ суток), при $M = 2$ кг/с (3 — $t = 23.8$ суток).

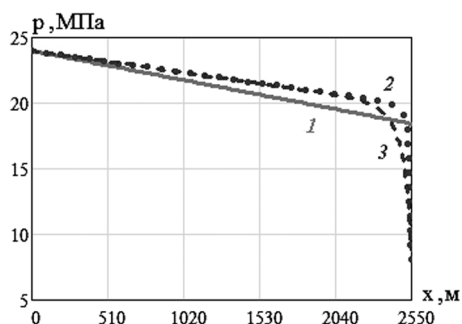


Рис. 5. Изменения площади проходного сечения скважины Средне-Виллойского месторождения по глубине и во времени при $S(0) = 0.5$ (сечение наполовину свободно от гидратов) при $M = 2$ кг/с.

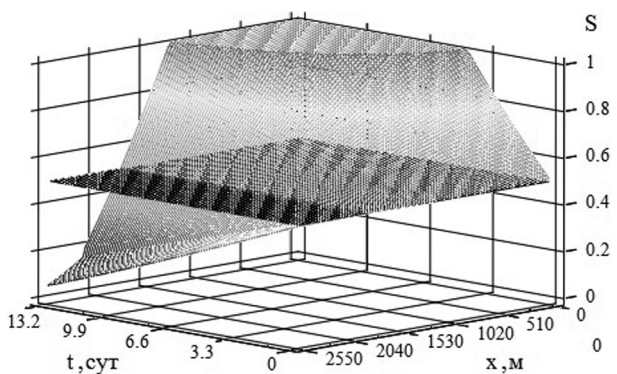
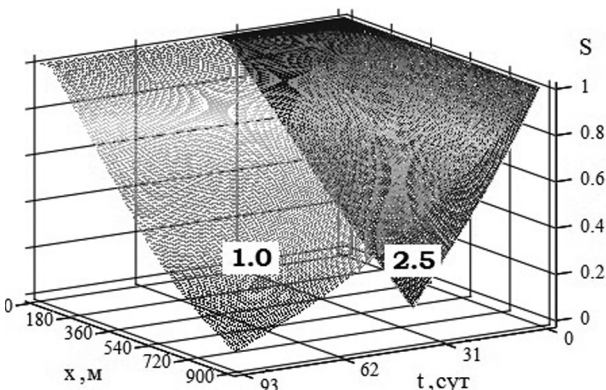


Рис. 6. Изменения площади проходного сечения скважины Мессояхского месторождения по глубине и во времени при $S(0) = 1$ (цифры на поверхностях соответствуют значениям массового расхода газа в кг/с).



скважины (рис. 4). Это объясняется резким уменьшением проходного сечения скважины при остающемся постоянным массовом расходе газа.

Динамика изменения площади проходного сечения оказывается более сложной, если в начальный момент она только наполовину свободна от гидратов. На рис. 5 видно, что в нижней части скважины от забоя до глубины примерно 1800 м площадь проходного сечения со временем возрастает, и эта часть скважины полностью очищается от гидрата. Выше этой отметки толщина гидратного слоя со временем возрастает, образуя гидратную проб-

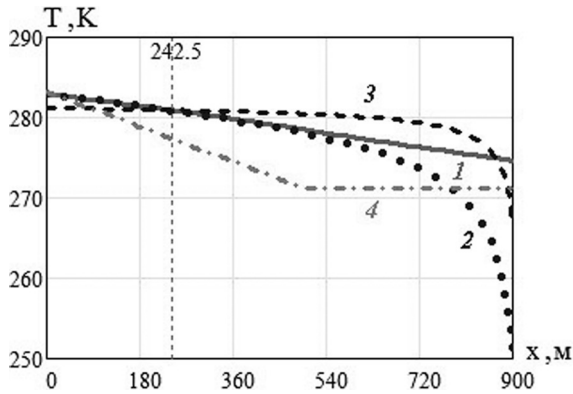


Рис. 7. Изменение температуры газа с глубиной для скважины Мессояхского месторождения при $M = 2.5$ кг/с (1 — $t = 1$ часа, 2 — $t = 39$ суток, 3 — равновесная температура гидратообразования, 4 — температура горных пород).

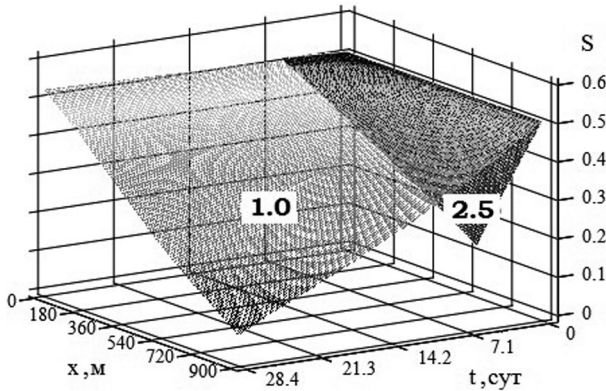


Рис. 8. Изменения площади проходного сечения скважины Мессояхского месторождения по глубине и во времени при $S(0) = 0.5$ (цифры на поверхностях соответствуют значениям массового расхода газа в кг/с).

ку вблизи устья через 31 суток при массовом расходе газа 8 кг/с и через примерно 13 суток при массовом расходе 2 кг/с. Эти две области разделены линией пересечения горизонтальной плоскости $S = 0.5$ с поверхностью $S(t, x)$. Отметим, что эта отметка превышает глубину, на которой температура газа становится равной равновесной температуре гидратообразования.

Теперь рассмотрим соответствующие процессы на Мессояхском месторождении. Это месторождение отличается от Средне-Вилуйского гораздо меньшей глубиной залегания газоносного пласта (900 м) и, соответственно, гораздо меньшими значениями пластовых давления и температуры при практически равной глубине подошвы многолетнемерзлых пород. Расчеты проводились при значениях массового расхода 1 кг/с и 2.5 кг/с. Динамика изменения площади проходного сечения скважины представлена на рис. 6-7. Из этих рисунков следует, что если вначале проходное сечение скважины было свободно, при расходе 2.5 кг/с полная закупорка гидратами происходит через 39 суток, а при расходе 1 кг/с — через примерно 93 суток, то есть в этом случае полная закупорка занимает гораздо больший промежуток времени, чем для Средне-Вилуйского месторождения. Из кривых изменения температуры газа следует, что глубина, на которой эти кривые пересекаются с равновесной температурой гидратообразования, равна $900 - 242 = 658$ м, то есть существенно ниже подошвы многолетней мерзлоты (рис. 7).

Еще большие различия в динамике гидратообразования для этих двух месторождений наблюдаются в том случае, если в начальный момент часть сечения скважины уже перекрыта гидратным слоем (рис. 8). При расходе 2.5 кг/с процесс гидратообразования прекращается через 6 суток, а при расходе 1 кг/с — примерно через 28 суток. Более того, в первом случае полной закупорки скважины гидратом не происходит: примерно 15% проходного сечения остается свободным от гидратов. Однако основное отличие от предыдущей ситуации заключается в том, что здесь практически отсутствует интервал ствола скважины, где происходит диссоциация гидратов, то есть, где площадь проходного сечения увеличивается. Это, в первую очередь, объясняется низкой пластовой температурой, которая очень близка равновесной температуре гидратообразования.

Представленные здесь результаты свидетельствуют о том, что образование гидратов в стволе скважин — сложный процесс, достоверный прогноз которого, а следовательно, и обеспечение безопасности добычи газа, возможно только при комплексном рассмотрении таких факторов как дебит газа и его состав, глубина скважины и пластовая температура, геотермические условия и состояние скважины перед пуском. В то же время этот анализ показывает, что образование гидратов в скважинах, даже при низких пластовых температурах и мощном слое многолетней мерзлоты, занимает достаточно большой промежуток времени, позволяющий оперативно предотвратить создание аварийных ситуаций в системах газоснабжения. Кроме того, эти результаты демонстрируют опасность различного рода упрощений при математическом моделировании такого сложного технологического процесса как добыча природного газа.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №10-05-00024-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термогидродинамика систем добычи и транспорта газа / Бондарев Э.А., Васильев В.И., Воеводин А.Ф. и др. // Отв. ред. В.И. Марон. — Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1988. — 272 с.
2. Вукалович М.И., Новиков И.И. Уравнения состояния реального газа. — М.-Л.: Госэнергоиздат, 1948. — 343 с.
3. Аргунова К.К., Бондарев Э.А., Рожин И.И. Возможности аналитического представления уравнения состояния природных газов / Труды XIII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, 28 июня - 1 июля 2011 г. — Новосибирск, 2011. — CD-ROM. — ISBN 978-5-89017-030-9. — 6 с.
4. Латонов В.В., Гуревич Г.Р. Расчет коэффициента сжимаемости природного газа // Газовая промышленность. 1969. №2. — С. 7-9.
5. Теория тепломассообмена: Учебник для вузов / С.И. Исаев, И.А. Кожанов, В.И. Кофанов и др. // Под ред. А.И. Леонтьева. — М.: Высшая школа, 1979. — 495 с.
6. Kay W.B. Density of hydrocarbon gases and vapors at high temperature and pressures // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1936. Vol. 28. — P. 1014-1019.
7. Sloan E. Dendy, Jr. Clathrate hydrates of natural gases. — N.Y., Basel, Hong-Kong: Marcel Dekker, Inc., 1997. — 705 p.
8. Бондарев Э.А., Аргунова К.К. Математические модели образования гидратов в газовых скважинах / Труды XIV Байкальской Всероссийской конференции «Информационные и математические технологии в науке и управлении». Часть III. — Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2009. — С. 41-51.

**ВЛИЯНИЕ ПЕРЕПАДА ДАВЛЕНИЯ НА ДОБЫЧУ ГАЗА
ИЗ МЕССОЯХСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

*Бондарев Э.А., Рожин И.И., Аргунова К.К.
(Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск)*

**INFLUENCE OF PRESSURE DROPS ON THE GAS PRODUCTION
OF THE MESSOYAKHISKY FIELD**

*Bondarev E.A., Rozhin I.I., Argunova K.K.
(Institute of Oil and Gas Problems, SB RAS, Yakutsk)*

In the computational experiment the influence of mathematical model parameters on the dynamics of pressure and temperature fields at non-isothermal gas filtration is investigated. To describe the process the authors use the non-linear system of partial differential equations, obtained from the energy and mass conservation laws and Darcy law. The physical and caloric equations of state are used as closing relations. Boundary conditions correspond to gas production at a given pressure drop at the bottom hole. The possibility of hydrate formation in the gas reservoir at different pressure drop is determined.

При добыче природного газа (особенно в районах Сибири и Крайнего Севера) могут возникнуть условия, способствующие образованию и отложению гидратов в скважинах и в их призабойной зоне. В настоящее время эти процессы рассматриваются отдельно, то есть в рамках неизотермической многофазной фильтрации моделируется динамика образования гидратов при различных режимах отбора, а в рамках трубной гидравлики изучается динамика образования гидратов в скважинах. В последнем случае температура и давление на забое задаются и, как правило, считаются равными пластовым значениям.

В настоящей работе предложен следующий подход к прогнозу возможного образования гидратов при отборе газа из Мессояхского месторождения Красноярского края: из решения задачи неизотермической фильтрации несовершенного газа определяются поля давления и температуры в пласте и сравниваются с равновесными условиями образования гидратов в призабойной зоне пласта. Это решение затем можно использовать для определения температуры и давления на забое.

Постановка задачи. Для математического описания отбора газа через одиночную скважину, расположенную в центре круговой залежи, воспользуемся системой уравнений, описывающей неизотермическую фильтрацию несовершенного газа в пористой среде, в которой перенос энергии за счет теплопроводности считается пренебрежимо малым по сравнению с конвективным переносом [1, 2]:

$$\frac{\partial}{\partial \bar{t}} \left(\frac{\bar{p}}{Z\bar{T}} \right) = \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\bar{r} \frac{\bar{p}}{Z\bar{T}} \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{r}} \right), \quad \bar{r}_w < \bar{r} < \bar{r}_k, \quad \bar{t} > 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{t}} = \left(1 + \frac{\bar{T}}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \bar{T}} \right) \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{t}} + \frac{c_p}{R} \frac{\bar{p}}{Z\bar{T}} \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{r}} \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{r}} - \frac{\bar{T}}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \bar{T}} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{r}} \right)^2, \quad \bar{r}_w < \bar{r} < \bar{r}_k, \quad \bar{t} > 0, \quad (2)$$

где $\bar{p} = \frac{p}{p_0}$, $\bar{r} = \frac{r}{l}$, $\bar{r}_w = \frac{r_w}{l}$, $\bar{r}_k = \frac{r_k}{l}$, $\bar{t} = \frac{\kappa_p t}{l^2}$, $\bar{T} = \frac{c_r T}{m p_0}$, $\kappa_p = \frac{k p_0}{m \mu}$.

В дальнейшем черта над безразмерными переменными для удобства опускается. Здесь

приняты обозначения: c_p — удельная теплоемкость газа, c_r — объемная теплоемкость насыщенного газом пласта, k — коэффициент проницаемости, l — характерный размер, m — пористость, p — давление, r — радиальная координата, R — газовая постоянная, t — время, T — температура, Z — коэффициент несовершенства газа, κ_p — пьезопроводность насыщенного газом пласта, μ — динамическая вязкость газа; нижние индексы означают: 0 — начальное состояние, k — на контуре питания, w — на стенке скважины.

На забое скважины задается постоянное давление

$$p = p_w, r = r_w. \quad (3)$$

На контуре питания задаются условия, моделирующие отсутствия потоков фильтрующегося газа и тепла, то есть моделируется водонапорный режим отбора газа:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad r = r_k. \quad (4)$$

В начальный момент времени давление и температура считаются постоянными:

$$p(r, 0) = 1, \quad T(r, 0) = T_0, \quad r_w \leq r \leq r_k. \quad (5)$$

В качестве уравнения состояния принимается уравнение Латонова-Гуревича [3]:

$$Z = \left(0.17376 \ln \left(\frac{mp_0}{c_r T_c} T \right) + 0.73 \right)^{\frac{p_0}{p_c} p} + 0.1 \frac{p_0}{p_c} p, \quad (6)$$

где T_c , p_c — критические значения температуры и давления природного газа, который представляет собой смесь газов, в основном парафинового ряда, начиная с метана.

Таким образом, решение начально-краевой задачи (1)–(6) зависит от параметра c_p/R , входящего в уравнения (2), от граничного условия (3), определяемого безразмерным давлением p_w , и от двух безразмерных комплексов $mp_0/c_r T_c$, p_0/p_c , входящих в уравнение (6). Для численного решения задачи используются неявные абсолютно устойчивые разностные схемы, которые реализуются с помощью метода простой итерации, метода прогонки и бегущего счета на каждом шаге итерации [2].

Следует отметить, что в данной постановке температура газа на забое скважины является искомой величиной, определяемой в ходе решения задачи, а уравнение (2) является квазилинейным гиперболическим уравнением первого порядка. Характеристики данного уравнения выходят из правой границы, поэтому граничного условия отсутствия теплового потока (4) достаточно для определения его единственного решения.

Результаты вычислительного эксперимента. В вычислительном эксперименте изучалось влияние давления на забое скважины p_w , то есть влияние интенсивности отбора газа, на динамику изменения температуры и давления в пласте. Эти же решения использовались для оценки размеров области возможного образования гидратов в призабойной зоне пласта. Кроме этого, оценивалось влияние часто используемого предположения о изотермичности процесса фильтрации на поле давления.

Расчеты проводились для природного газа Мессояхского месторождения при $p_w = 53$ атм и $p_w = 63$ атм, при этом неизменными оставались: $c_p/R = 5.28$, $c_r = 6 \cdot 10^6$ Дж/(м³·К), $m = 0.255$, $T_0 = 282.91$ К, $p_0 = 68$ атм. Критические параметры $T_c = 191.202$ К и $p_c = 46.893$ атм были определены по методике, представленной в работе [4]. Равновесная температура гидратообразования вычислялась по формуле $T_{ph}(p) = a \ln p + b$, где постоянные $a = 10.036$ К и

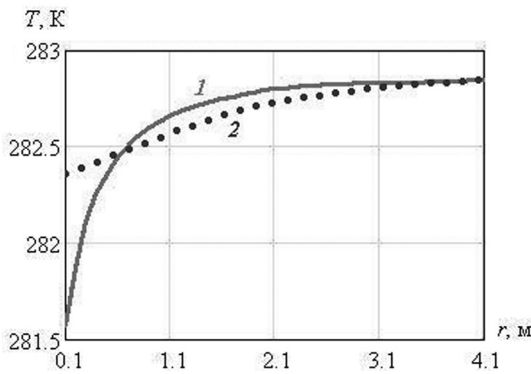


Рис. 1. Распределение температуры при $p_w = 53$ атм (1 – $t = 5000$; 2 – $t = 1600000$).

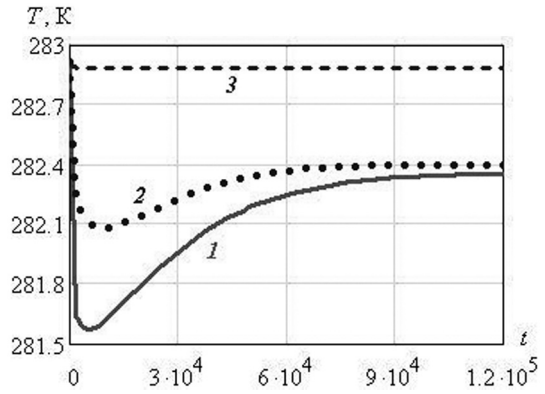


Рис. 2. Динамика изменения температуры при $p_w = 53$ атм (1 – $r = 0.1$ м; 2 – $r = 0.3$ м; 3 – $r = 10.1$ м).

$b = 126.023$ К найдены путем аппроксимации кривой термодинамического равновесия, определяемой по методике Е.Д.Слоуна [5] при известном составе газа [6].

Вычисления показали, что изменения поля температур существенны только при интенсивном воздействии на газоносный пласт, когда $p_w = 53$ атм. Однако, даже в этом случае они локализованы в узкой зоне вблизи скважины, что хорошо видно на рис. 1. При малых значениях безразмерного времени t эта зона не превышает 3 м (кривая 1), а в остальной части пласта температура равна начальной. В конце вычислительного процесса резкое понижение температуры происходит на расстоянии 3 м от забоя, а далее она почти постоянна и незначительно ниже начальной (кривая 2). Более детальный анализ показывает, что на забое скважины температура вначале резко понижается (в приведенном примере это понижение составило 1.3 К), а затем начинает восстанавливаться (кривая 1 на рис. 2). Такая же тенденция прослеживается и на небольшом расстоянии от забоя, но здесь понижение температуры составило уже 0.8 К (кривая 2 на рис. 2). Однако уже на расстоянии 10 м наблюдается лишь незначительное понижение температуры со временем (кривая 3 на рис. 2).

Теперь перейдем к оценке влияния поля температур на динамику изменения поля дав-

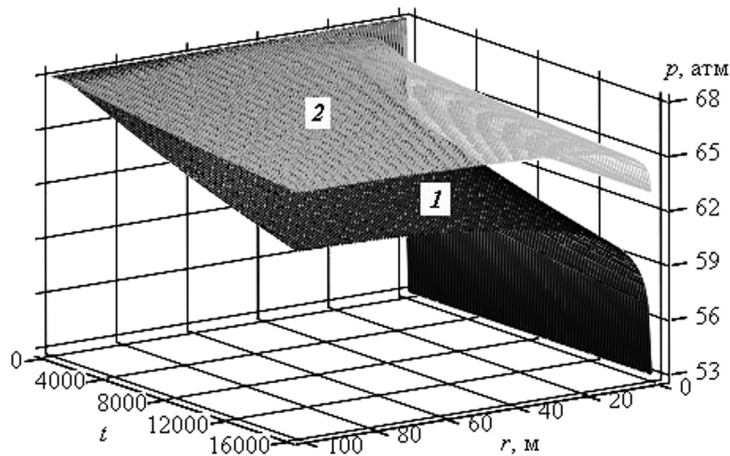


Рис. 3. Динамика поля давления (1 – $p_w = 53$ атм, 2 – $p_w = 63$ атм).

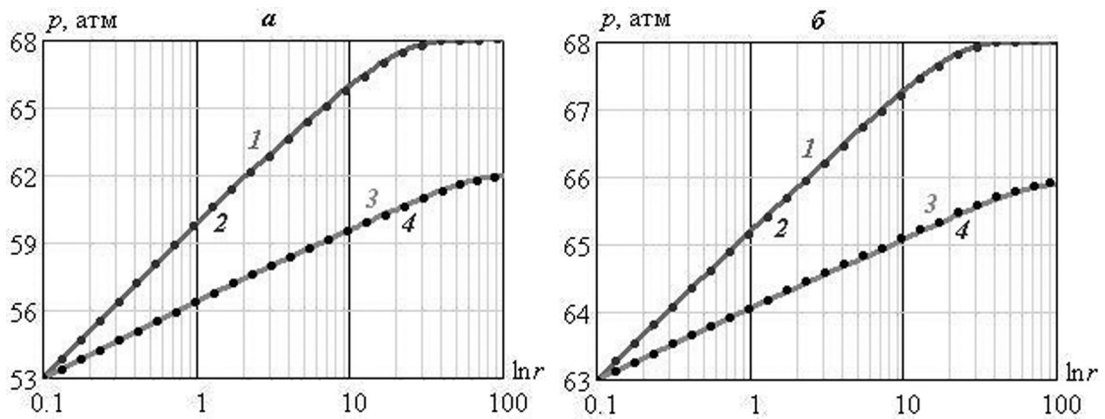


Рис. 4. Распределение давления (сплошные кривые — неизотермический режим; пунктирные — изотермический режим; 1, 2 — $t = 200$; 3, 4 — $t = 20000$): а) при $p_w = 53$ атм; б) $p_w = 63$ атм.

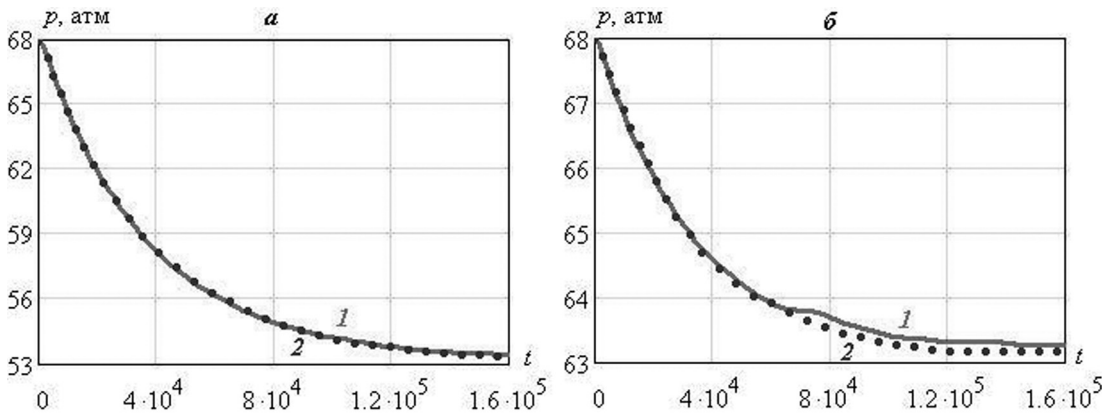


Рис. 5. Давление на границе пласта (1 — неизотермический режим, 2 — изотермический режим): а) при $p_w = 53$ атм; б) $p_w = 63$ атм.

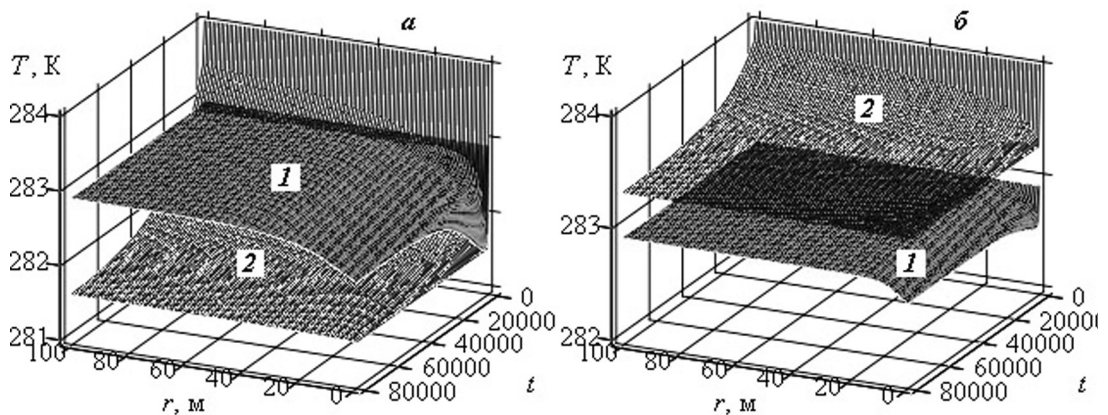


Рис. 6. Температурное поле в призабойной зоне (1 — температура газа, 2 — равновесная температура гидратообразования): а) при $p_w = 53$ атм; б) $p_w = 63$ атм.

ления. Из физических соображений очевидно, что величина давления в точке отбора газа должна наиболее существенно определять его пространственные изменения во времени. Это хорошо видно на рис. 3, где сравниваются два варианта значений давления на забое при прочих равных условиях. Очевидно, что при интенсивном воздействии на пласт давление существенно изменяется во всех точках пласта, тогда как при малой депрессии эти изменения затрагивают только узкую зону вблизи скважины даже при больших значениях безразмерного времени.

Для детального анализа роли температурного поля в динамике распределения давления проанализируем кривые, представленные на рис. 4. Видно, что это влияние невелико, и приводит к незначительной недооценке снижения давления всего на 0.1 атм. Следует также обратить внимание на то, что давление довольно быстро выходит на стационарный режим, и этот выход в изотермической модели наступает раньше, чем в неизотермической (сравни кривые 1 и 2 на рис. 5 б).

Теперь оценим возможность образования гидратов в призабойной зоне пласта, для чего сравним температурное поле в этой зоне с равновесными условиями гидратообразования. Соответствующие результаты приведены на рис. 6. Видно, что при отборе с большой интенсивностью температура газа будет выше равновесной температуры гидратообразования всюду за исключением узкой зоны вблизи скважины. Конечно, этот результат справедлив только для указанных выше исходных данных. Однако он позволяет сделать два важных вывода: 1) такую зону можно идентифицировать одним из геофизических методов, например акустическим каротажем; 2) на такую узкую зону несложно воздействовать одним из ингибиторов гидратообразования (метанол, раствор хлористого кальция). В то же время, при меньшей депрессии на пласт температура газа всюду ниже равновесной температуры образования гидратов. Этот эффект объясняется тем, что в данных условиях снижение равновесной температуры гидратообразования за счет понижения давления более существенно, чем охлаждение газа за счет дросселирования. Полученные результаты демонстрируют важность учета термодинамических процессов при математическом моделировании добычи природного газа.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №10-05-00024-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термогидродинамика систем добычи и транспорта газа / Бондарев Э.А., Васильев В.И., Воеводин А.Ф. и др. // Отв. ред. В.И. Марон. — Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1988. — 272 с.
2. Бондарев Э.А., Аргунова К.К., Рожин И.И. Плоскопараллельная неизотермическая фильтрация газа: роль теплопереноса // Инженерно-физический журнал. 2009. Т. 82, №6. С. 1059-1065.
3. Латонов В.В., Гуревич Г.Р. Расчет коэффициента сжимаемости природного газа // Газовая промышленность. 1969. №2. — С. 7-9.
4. Kay W.B. Density of hydrocarbon gases and vapors at high temperature and pressures // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1936. Vol. 28. — P. 1014-1019.
5. Sloan E. Dendy, Jr. Clathrate hydrates of natural gases. — N.Y., Basel, Hong-Kong: Marcel Dekker, Inc., 1997. — 705 p.
6. Аргунова К.К., Бондарев Э.А., Попов В.В., Рожин И.И. О математическом моделировании разработки Мессояхского месторождения // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». Уфа, 2008, 26 с. http://www.ogbus.ru/authors/Argunova/Argunova_1.pdf.

**ЮГО-ВОСТОК СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ. АЛДАНО-МАЙСКАЯ КРАЕВАЯ
СИНЕКЛИЗА: ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ
ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В ПОЗДНЕДОКЕМБРИЙСКИХ
И РАННЕДОКЕМБРИЙСКИХ ЛИТОЛОГО-СТРУКТУРНЫХ КОМПЛЕКСАХ**

Варнавский В.Г.

(Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, Хабаровск)

**SOUTHEASTERN SIBERIAN PLATFORM. THE ALDAN-MAYA MARGINAL
SYNECLISE: POSSIBLE FORMATION OF NATURAL GASEOUS HYDRATES
IN THE LATE PRECAMBRIAN AND EARLY CAMBRIAN
LITHOLOGO-STRUCTURAL COMPLEXES**

Varnavsky V.G.

(Yu.A. Kosygin Institute of Tectonics & Geophysics, FEB RAS, Khabarovsk)

Possibilities for formation of hydrocarbon hydrates in sedimentogenic and cryogenic conditions of platform and folded structures of the Aldan-Maya prospective petroleum area are considered. The perspectives are associated with the presence of a thick (100-500 m) cryolithologic zone, hydrocarbon-bearing Riphean-Vendian-Cambrian terrigenous-carbonate beds, and favor thermodynamic environment.

The following phases of deposits are suggested: hydrate of methane + ice + gas (directly in the permafrost zone) and hydrate of methane + water + gas (beneath the bottom of permafrost section). Hydrate-forming systems, models of gaseous hydrate formation are established. Further directions of investigations are proposed.

Введение. Хабаровский край, равно как и весь Дальневосточный округ с сопредельными шельфами Дальневосточных и Арктических морей располагает крупным потенциалом природных топливно-энергетических ресурсов: угля (каменного и бурого), нефти и газа. Не исключена существенная значимость в будущем природных газовых гидратов. Изученность их крайне слабая, и в этой связи важна необходимость изучения областей возможного образования их скопления в разрезе перспективно нефтегазоносных рифей-венд-кембрийских терригенно-карбонатных литологических ассоциаций Алдано-Майской краевой синеклизы (Алдано-Майской нефтегазоносной области).

Геолого-структурное положение синеклизы, её районирование. Синеклиза располагается на юго-восточной окраине Северо-Азиатского кратона, охватывает структуры юго-восточной части Сибирской платформы и юга её восточного складчатого обрамления (структур южного сектора Верхоянского складчатого надвигового пояса). В её составе выделяются структуры первого порядка: Алдано-Майская (Учуро-Майская) плита, Юдомо-Майский (Томпо-Майский) авлакоген, Южно-Верхоянский синклинорий). На территории плиты известны Учурская группа рифтограбенов, Майская, Усть-Майская, Хандыхская впадины; в пределах авлакогена — складчато-надвиговые структуры Кыллахской северной, Кыллахской южной и Сете-Дабанской структурно-тектонических зон [1]. В пределах синклинория рассматриваемые литологические ассоциации по геофизическим данным погружены на глубину до 8 км, практически не изучены и здесь не рассматриваются (рис. 1, врезка).

Суть проблемы, пути решения. Публикации многолетних исследований преимущественно субмаринных газогидратов свидетельствуют о достаточно жестких требованиях газогидратообразования: наличие воды и газа, условия низких температур и высоких давлений [2-

6]. Согласно этим требованиям перспективы газогидратоносности рассматриваемого региона связываются с наличием здесь мощной (до 100-500 м) криолитозоны [2], углеводород-содержащих осадочных толщ [2, 3], благоприятной термодинамической ситуацией. Известный перечень возможных видов гидратообразующих систем и моделей, по которым формируются газовые гидраты [2] подсказывают, что здесь возможно гидратообразование в условиях покоящихся и динамических систем, по криогенетической и криогенетической в сочетании со структурно-миграционной моделям [3].

Наибольшие перспективы связываются с Юдомо-Майским авлакогеном, Майской, Усть-Майской и Хандыгской впадинами, являющимися западной платформенной окраиной авлакогена. Не исключается возможность формирования метановых гидратов и в Учурском рифте.

Положительный эффект формирования залежей газогидрата можно ожидать:

- в Майской впадине, в ассоциации с возможными залежами газа в зонах развития разнотипных локальных структур-ловушек;

- в Юдомо-Майском авлакогене и Учурском рифте в тех же, что и в Майской впадине структурных условиях, а также в тектонически экранированных динамически напряженных зонах надвиговых, поддвиговых и сбросовых структур, сопряженных с газовыми залежами различных глубинных уровней.

В перспективных структурах возможно формирование залежей газогидратов двух фазовых состояний:

- гидрат метана + лед + газ (непосредственно в зоне многолетней мерзлоты);

- гидрат метана + вода + газ (непосредственно ниже подошвы толщи многолетнемерзлых пород).

В разрезе осадочного комплекса первостепенного внимания заслуживают кавернозные, пористые породы и трещиноватые зоны в приподошвенной части толщи многолетнемерзлых пород. Вместе с тем, из дальнейшего изучения не следует исключать и более глубокозалегающие горизонты, которые в условиях аномально высоких пластовых давлений могут обеспечивать образование газогидратов фазового состояния «гидрат метана + вода + газ» при более высоких температурах вне зоны многолетней мерзлоты.

Заключение. Регион по параметрам условий газогидратообразования обладает всеми необходимыми показателями для образования газовых гидратов. Они здесь просто неизбежны. Однако то, что для образования гидратов метана необходимо совмещение во времени и в пространстве четырех факторов: низкие температуры, высокие давления, газовые залежи (или струйное поступление газовых флюидов из глубин региона), достаточное количество воды, решение этой четырехфакторной задачи — не простое дело. Для решения ее и достижения уверенной оценки перспектив гидратоносности (с прогнозными расчетами газогидратов) необходимо проведение следующего комплекса исследований:

- исследования, уточняющие положение подошвенной поверхности толщи многолетнемерзлых пород, мощность толщи;

- геотемпературное изучение разреза чехла;

- структурные исследования чехла на выявление зон контакта подошвы толщи многолетнемерзлых пород и пород-коллекторов (пористых и трещиноватых);

- структурные исследования на выявление участков возможного размещения локальных разнотипных структур-ловушек в пределах криолитозоны или же непосредственно в приподошвенной ее части;

- исследование гидрогеологии толщи многолетнемерзлых пород и особенно в ее приподошвенной и нижнеподошвенной зонах;

— поисковые исследования зон возможного сочленения в осадочном чехле Алдано-Майской плиты и Юдомо-Майского авлакогена всех четырех факторов газогидратообразования;

— другие виды исследований, необходимость которых может быть выявлена в итоге выполнения вышеперечисленных.

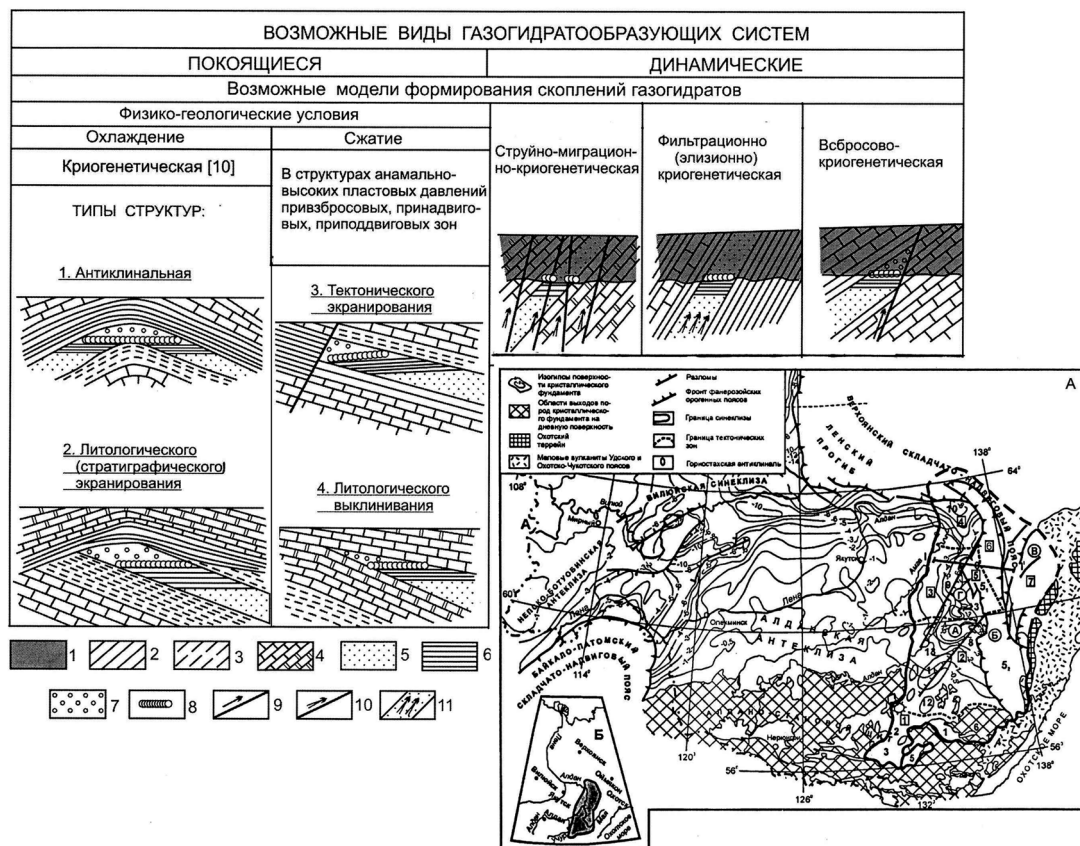


Рис. 1. Схема возможных моделей газогидратообразования, типов скопления газовых гидратов Алдано-Майской перспективно-нефтегазоносной области (АМНГО) (составлена по схеме геологических моделей газогидратообразования [2] применительно к условиям Алдано-Майской НГО). 1 — криолитогенная зона; 2-4 — непроницаемые экранирующие глинистые, глинисто-алевритовые и карбонатные, комплексы; 5 — пористые, кавернозные, трещиноватые комплексы; 6 — вода в пористых, кавернозных и трещиноватых комплексах; 7 — газ; 8 — газогидрат; 9 — разлом, направление движения блока по разлому; 10 — струйная миграция газовых флюидов по разломам; 11 — фильтрационная эмиграция газовых флюидов.

На врезке: А, Б — схемы расположения Алдано-Майской краевой синеклизы, её районирования. Структуры первого порядка (буквы арабские в кружках): А — Алдано-Майская плита, Б — Юдомо-Майский авлакоген, В — Южно-Верхоянский синклиниорий; структуры второго порядка (арабские цифры в квадратах): 1 — Учурская группа рифтограбенов, 2 — Майская впадина, 3 — Усть-Майская впадина, 4 — Хандыгская впадина, 5 — Кыллахская тектоническая зона структур, 6 — Сете-Дабанская зона структур. Структуры (арабские цифры на схеме): рифтограбены (1-7): 1 — Учурский, 2 — Алгамский, 3 — Токинский, 4 — Маймаканский, 5 — Амуликанский, 6 — Верхнеугаянский, 7 — Верхнебатомгский, 8 — Майская впадина, 9 — Усть-Майская впадина, 10 — Хандыгская впадина; 51 — Кыллахская северная зона, 52 — Кыллахская южная зона (Юдомская и Верхнемайская подзоны).

ЛИТЕРАТУРА

1. Варнавский В.Г., Кузнецов В.Е. Рифей-венд-кембрийская область юго-восточной окраины Северо-Азиатского кратона: структурно-геологическое положение, районирование // Тихоокеан. геология. 2011. Т. 4.
2. Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А. Геологические модели газогидратообразования // Литология и полезные ископаемые. 1990. №2. — С. 76-87.
3. Гинсбург Г.Д., Грамберг И.С., Соловьев В.А. Геология субмаринных газовых гидратов // Советская геология. 1990. №11. — С. 12-19.
4. Макогон Ю.Ф. Гидраты придонных газов. — М.: Недра, 1974. — 208 с.
5. Трофимук А.А., Черский Н.В., Царёв В.П. Особенности накопления придонных газов в зонах гидратообразования Мирового океана // Доклады АН СССР. 1973. Т. 212, №3. — С. 931-934.
6. Трофимук А.А., Макогон Ю.Ф., Толкачев М.В. Роль газогидратов в аккумуляции углеводородов и формировании залежей // Закономерности размещения углеводородных газов и сопутствующих им компонентов. М., 1987. — С. 31-38.

ОЦЕНКИ ВЗРЫВООПАСНОСТИ ГАЗОГИДРАТОВ

Васильев А.А.

(Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск)

ESTIMATIONS OF EXPLOSION HAZARD OF GASHYDRATES

Vasil'ev A.A.

(Lavrent'ev Institute of Hydrodynamics, SB RAS, Novosibirsk)

Considering the gashydrate as hypothetical substance «methane-water» the parameters of its combustion and detonations in a mixture with oxygen and air were determined, including the critical energies of a mixture ignition and of a detonation initiation. It was established, for example, that the mixture appropriate to methane-hydrate of the KS-1 structure is capable not only easily to be ignited and to burn in an atmosphere of oxygen, but even to detonate at the appropriate scales of methane-hydrate charge and initiation energies. In an air the methane-hydrates are capable to burn, but its require a large charges (unreal) for initiation of a detonation.

The calculated data can be used as estimations at prediction of explosion safety of hydro-carbon gashydrates.

Введение. В результате геологических исследований в недрах Земли и на дне Мирового океана были открыты огромные запасы топлива в виде газовых гидратов. Запасы углеводородного сырья (в основном метана) в газогидратном состоянии оцениваются в $2 \cdot 10^{16}$ м³, что заметно превышает все до сих пор известные запасы газа, нефти и угля вместе взятые.

Газовые гидраты — твердые кристаллические соединения, напоминающие внешним видом снег или рыхлый лед. Они образуются из молекул воды и какого-либо индивидуального газа G при сочетании высоких давлений и достаточно низких температур [1-3]. Общая формула гидрата — $G \cdot nH_2O$ ($n \geq 5.67$).

Молекулы воды за счет водородных связей формируют пространственный каркас (кристаллическую решетку «хозяина») с внутренними полостями, внутри которых могут размещаться молекулы индивидуальных газов G_i (молекулы-«гости»), удерживаемые в полостях за счет слабых межмолекулярных взаимодействий (ван-дер-ваальсовых сил) между компонентом-гостем и компонентом-хозяином.

На сегодняшний день известны 6 газогидратных структур, в которые объединяются

пространственные решетки «хозяина»: кубическая, тетрагональная, гексагональная и ромбическая (см., например [2-3]). Заполнение тех или иных полостей зависит от размера молекулы-«гостя». Простые углеводородные газы метан, этан, пропан, этилен, изобутан образуют индивидуальные и смешанные гидраты. Большие углеводородные молекулы с числом атомов углерода C больше пяти или размером молекул, максимальный диаметр которых превышает размер больших полостей, гидратов вообще не образуют (исключение — неопентан).

Углеводородные газовые гидраты привлекают пристальное внимание исследователей своими необычными свойствами — как перспективное топливо, как химическое сырье, как серьезный «нарушитель» экологии за счет выделения метана в атмосферу (парниковый эффект)...

В природе газовые гидраты существуют вблизи границы своей фазовой стабильности и потому они весьма чувствительны к изменению термодинамических условий. Даже относительно небольшие изменения термобарических условий (природного или искусственного происхождения) могут привести к разложению природных газовых гидратов и к неконтролируемым выбросам больших количеств гидратного метана в атмосферу с образованием огромных облаков метано-воздушной смеси. Следует особо подчеркнуть, что объем газа в гидратном состоянии во много раз меньше объема того же газа при нормальных условиях (в 1 м^3 гидрата «зажато» около 165 м^3 метана), а подобные облака могут всегда возникнуть при аварийных ситуациях за счет легкости извлечения газа из гидрата. Проблема пожаро- и взрывоопасности получаемого из гидратов метана при его смешении с воздухом является одной из важнейших с точки зрения безопасной добычи и эксплуатации газогидратных месторождений.

В данной работе изложены расчетные параметры горения и детонации смесей CH_4 — воздух (кислород) — H_2O . Взрывобезопасность гидратно-воздушных смесей наиболее интересна с практической точки зрения, а гидратно-кислородных — с точки зрения лабораторных исследований. Расчеты выполнены с помощью компьютерной Программы «БЕЗОПАСНОСТЬ», возможности которой подробно описаны в [4-6].

Предположения. Строго говоря, задачу о горении или детонации монолитного гидратного заряда необходимо вести в рамках моделей, используемых для твердых (кристаллических) ВВ с соответствующим уравнением состояния (неизвестным для гидратов). К тому же в монолитном углеводородном гидратном заряде нет явного окислителя, поскольку кислород связан в молекулах воды. Поэтому возможным механизмом реакции твердофазного заряда является его предварительное разрушение (например, ударной волной) и переход из монолитной формы в дискретную мелкопористую среду типа насыпного ВВ; последующее проникновение окислителя в поровое пространство и поверхностное горение мелкодисперсных частиц гидрата. Выделяющаяся при этом энергия в свою очередь будет поддерживать распространение процесса вдоль заряда. К сожалению, современные данные о взрывных характеристиках гидратов все еще достаточно скудны и противоречивы, потому выполнить строгие расчеты горения или детонации монолитного гидратного заряда на сегодняшний день невозможно. В то же время взрывобезопасность гидратно-воздушных смесей представляет значительный интерес с практической точки зрения.

Можно сделать прогнозные оценки для двух вариантов гипотетического гидрата как смеси простейшего углеводорода (метана) и воды, причем вода рассматривается: 1) в виде водяного пара; 2) либо как мелкодисперсный гидратный лед, распыленный в виде однородного «пылевого» облака в воздушной или кислородной атмосфере. В первом случае мо-

дель идеального газа можно использовать как для исходных компонент, так и для продуктов реакции, во втором случае — лишь для продуктов реакции. Для оценочных расчетов можно считать пренебрежимо малыми характерные размеры частиц-снежинок распыленного в воздухе (кислороде) углеводородного гидрата. При таком предположении можно пренебречь всеми физическими релаксационными процессами (ускорение и дробление частиц, срыв погранслоя...), которые имеют место в действительности. Такой распыленный гидрат можно представить в виде гипотетического газа, если энтальпию и энтропию гидратной воды в исходном веществе «подправить» на величины, соответствующие фазовому переходу, например, по уравнению: метаногидрат \Rightarrow метан + H_2O (газ). Частичным подтверждением данного подхода может служить экспериментальный факт об относительной малости энергии образования метаногидрата: для разложения гидрата на воду и газ требуется примерно 6% от энергии, выделяющейся при сгорании содержащегося в гидрате метана [2-3]. В последней постановке часть химической энергии смеси будет затрачена на фазовый переход, что повлечет за собой изменение основных параметров горения и детонации (в той или иной мере, заранее трудно предсказуемой).

В данной работе представлены некоторые результаты подобных расчетов при стехиометрическом соотношении топливо-окислитель и изменении количества H_2O от нуля до такой величины, когда молярная доля топлива в смеси достигает нижнего концентрационного предела. Давление $P_0 = 0.1$ МПа и температура $T_0 = 273$ К выбраны в качестве начальных параметров.

Расчеты выполнены с помощью компьютерной Программы «БЕЗОПАСНОСТЬ», возможности которой подробно описаны в [4-6]. Величины критической энергии зажигания смеси и критической энергии инициирования детонации определялись по формулам [4], а также полученным в последнее время в [7]:

$$E_{v*} = B_v P_0 (Pe^*)^{v-1} b_{th}^v, \quad (1)$$

$$E_{v*} = B_v \rho_0 D_0^2 b^v. \quad (2)$$

Здесь b_{th} — характерный тепловой масштаб зоны реакции во фронте пламени, $Pe^* = d_q / b_{th} = const = 65$ — число Пекле, d_q — критический диаметр гашения пламени, v — индекс симметрии (1, 2, 3 — плоское, цилиндрическое, сферическое течения соответственно), P_0 — начальное давление, B_v — коэффициент (для воспламенения и инициирования детонации коэффициенты B_v в формулах (1) и (2) разные), E_v в (1) — критическая энергия зажигания; в (2) E_{v*} — критическая энергия инициирования детонации, ρ_0 — начальная плотность смеси, D_0 — скорость детонации, b — характерный размер структуры детонационного фронта (размер ячейки).

Основные результаты и обсуждение. На рис. 1 представлены данные о критической энергии точечного зажигания (выше линии II) и инициирования сферически расходящейся детонации (выше линии I) для метано-кислородных и метано-воздушных смесей (c — молярная концентрация метана в смеси). Видно, что энергии зажигания и инициирования детонации (E_3 в Дж) различаются на несколько порядков, типичные значения для зажигания — доли джоуля, для детонации — сотни килоджоулей. Легко зажечь смесь, но трудно возбудить детонацию (метано-воздушные смеси являются наиболее трудновозбуждаемыми по отношению к детонационному процессу). Качественное поведение линий типично и для других смесей. Область III характеризует возбуждение режимов, промежуточных между

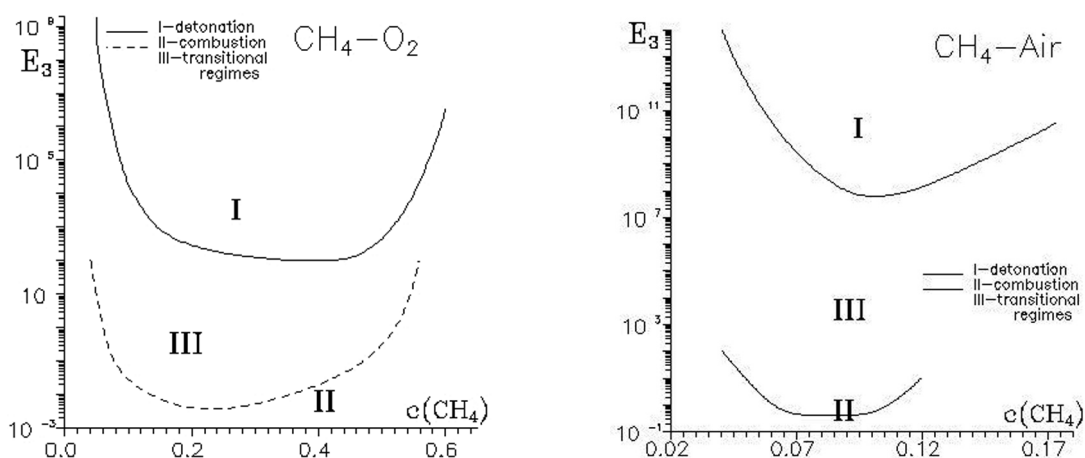


Рис.1.

низкоскоростным горением и высокоскоростной детонацией, включая режимы перехода горения в детонацию.

В таблице 1 представлены некоторые важнейшие параметры детонации для отдельных смесей, в том числе соответствующих гидратам CS-I структуры при идеальном заполнении всех полостей: скорость детонации D_0 (м/сек), температура T (К) и безразмерное давление $\rho = P/P_0$ продуктов, размер детонационной ячейки a (мм), критические энергии инициирования для плоской E_1 (Дж/см²), цилиндрической E_2 (Дж/см) и сферической E_3 (Дж) симметрии, а также максимальная скорость дефлаграции D_f (м/сек). Напомним, что максимальная скорость дефлаграции определяется законами сохранения и условием касания прямой Михельсона к нижней ветви адиабаты Гюгоню для продуктов реакции (в P-V координатах). Максимальная скорость дефлаграции и скорость нормального горения являются верхней и нижней теоретическими границами скоростей распространения пламени в смеси.

Таблица 1

	D_0 , м/с	T , К	ρ	a , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж	D_f , м/с
CH_4+2O_2	2395	3739	32.1	2.5	337E-01	535E-01	161E+01	41.1
$\text{CH}_4+2\text{O}_2+5.75\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	2010	2620	18	200	310E+01	305E+03	930E+06	61.9
$\text{CH}_4+2\text{O}_2+5.75\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	1795	2152	14.2	1870	194E+02	170E+05	417E+09	71.2
$\text{CH}_4+2(\text{O}_2+3.76\text{N}_2)$	1805	2774	18.8	190	308E+01	277E+03	891E+06	54.3
$\text{CH}_4+2(\text{O}_2+3.76\text{N}_2)+5.75\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	1638	2072	13.4	145E+02	225E+03	144E+07	458E+12	70.2
$\text{CH}_4+2(\text{O}_2+3.76\text{N}_2)+6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	1418	1594	9.2	303E+04	316E+04	402E+09	254E+16	

На рис. 2-3 дополнительно к табличным данным представлены расчетные линии критической энергии сферического инициирования детонации E_3 (Дж) в зависимости от мольной доли c метана в смеси. Ближние к началу координат пунктирные линии на всех рисунках соответствуют топливно-кислородным или топливно-воздушным смесям (ТКС или ТВС) без H_2O ; сплошные линии соответствуют расчетам случая 1 — постепенное разбавление стехиометрических смесей парами газообразной воды; наконец дальние от начала координат пунктирные линии — расчеты случая 2 с подправленными энтальпией и энтропией

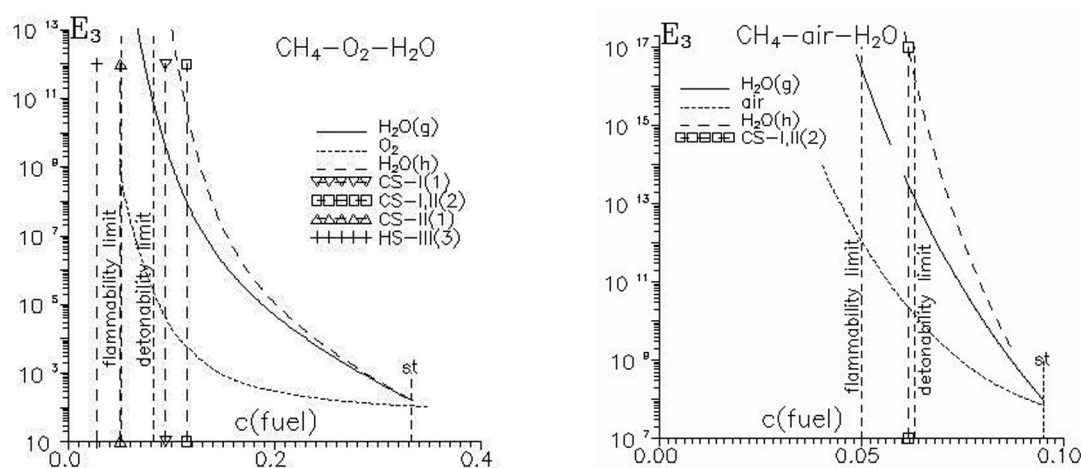


Рис. 2-3. Зависимости критической энергии инициирования сферической детонации E_3 Дж от мольной концентрации c топлива в смеси при разбавлении стехиометрических ТКС и ТВС водяным паром. Индексы: st — стехиометрическая концентрация; $H_2O(g)$ и $H_2O(h)$ — вода в газовой (gas) или гидратной (hydrate) форме; пунктирные вертикальные линии с символами на краях — концентрации, соответствующие типичным структурам гидратов.

ей гидратной воды. Вертикальными пунктирными линиями представлены концентрации топлива, соответствующие типичным гидратным структурам, а также линии для нижнего концентрационного предела распространения пламени в соответствующих ТКС и ТВС.

Отметим, что концентрационные пределы распространения пламени и детонации, как правило, определяются экспериментально. При этом величины нижнего и верхнего концентрационных пределов горения и детонации зависят кроме прочих параметров и от энергии источника: увеличение энергии источника расширяет область концентраций, при которой наблюдается данный процесс (в силу характерной U-образной зависимости энергии зажигания или инициирования детонации от концентрации топлива, например, рис.1). Существующий в статьях разброс в величинах концентрационных пределов, как для горения, так и для детонации, обусловлен не только методиками измерения, но и другими причинами, среди которых необходимо выделить две весьма существенных: а) недостаточные размеры экспериментального оборудования; б) недостаточную энергию источника, особенно при возбуждении процесса вблизи концентрационных пределов (анализ для детонации — см., например, [4]). Вблизи пределов необходимые размеры оборудования и величины энергий источника должны очень сильно возрастать, что делает практически невозможным проведение корректных исследований в лабораторных условиях, особенно для детонации ТВС.

Из представленных в таблице и на рисунках данных следует, что при разбавлении водой стехиометрических смесей метана с кислородом или воздухом те концентрации, которые соответствуют типичным структурам гидратов, располагаются по обе стороны от нижнего концентрационного предела воспламенения смесей. Следует подчеркнуть, что некоторая неопределенность в величине нижнего концентрационного предела воспламенения (минимальное или усредненное значение) не меняет вышеприведенного вывода о двухстороннем взаимном расположении линий, соответствующих гидратным структурам, относительно линии концентрационного предела. Часть структур с малыми n попадает внутрь концентрационных пределов, что свидетельствует о возможности распространения пламе-

ни в таких смесях. Структурам с большими значениями n соответствуют концентрации вне области концентрационных пределов, т.е. невозможности стационарного распространения пламени [8].

Поскольку для метана характерной является CS-I структура гидрата, то расчеты подтверждают возможность горения этих гидратов не только в атмосфере кислорода, но и в атмосфере воздуха. Отметим еще раз, что величина нижнего концентрационного предела и его расположение на оси концентраций принципиально важно для гидратных структур с большими n (CS-II(1), GS-III(3)...), когда соответствующие этим гидратным формам линии $c = \text{const}$ располагаются вблизи линии предела и в зависимости от величины предела могут попадать либо внутрь концентрационного диапазона, либо оказаться снаружи. При любом численном значении нижнего предела линия $c = \text{const}$, соответствующая структуре CS-I, максимально удалена от линии предела [9].

Такие параметры как скорость детонации, температура и давление продуктов уменьшаются по мере увеличения концентрации H_2O , в то же время размер ячейки a и критические энергии инициирования заметно возрастают. Уменьшение скорости детонации приводит к соответствующему увеличению максимальной скорости дефлаграции. Замена газообразной H_2O на жидкую или кристаллическую приводит к дополнительному уменьшению D_0 , T , p и возрастанию a и E_i (по сравнению с расчетными данными для газообразной воды) [8].

Метано-кислородная смесь без воды имеет относительно небольшие энергии инициирования. Однако разбавление ТКС водой сильно увеличивает E . Например, для возбуждения сферической детонации в ТКС с газообразной H_2O , соответствующей формуле метаногидрата, требуется свыше 22 кг ВВ, а с учетом фазового перехода — масса ВВ увеличивается до 10 тонн. Что касается воздушных смесей, то даже стехиометрическая метано-воздушная смесь требует для инициирования детонации около 21 кг ВВ. При добавлении воды эти величины возрастают столь значительно (до 10^4 тонн для газообразной воды и до 10^{13} тонн для реального метаногидрата), что делает процесс возбуждения детонации в таких смесях практически нереальным. Отметим, что кроме огромной энергии инициатора требуется еще и соответствующий масштаб метаногидратного заряда.

Для размера ячейки a мм в зависимости от мольной концентрации топлива в смеси расчетная линия имеет типичную U-форму, подобную линиям критической энергии.

Заключение. Представлены расчетные параметры горения и детонации смесей метан-кислород- H_2O метан-воздух- H_2O . Оценены величины критической энергии зажигания смесей и инициирования детонации применительно к гидратам метана. Данные свидетельствуют о возможности горения углеводородных гидратов в атмосфере кислорода и воздуха. Что касается детонации, то можно говорить о том, что метаногидраты требуют нереально больших инициирующих детонацию зарядов.

Расчетные данные могут служить в качестве оценочных при прогнозировании взрыво-безопасности углеводородных газогидратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. — М.: Химия, 1980.
2. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. — М.: Недра, 1992.
3. Родионова Т.В., Солдатов Д.В., Дядин Ю.А. Газовые гидраты в экосистеме Земли // Химия в интересах устойчивого развития, 1998. 6, 1. — С.51-74.
4. Васильев А.А. Околоскритические режимы газовой детонации. — Новосибирск, 1995.
5. Васильев А.А., Валишев А.И., Васильев В.А., Панфилова Л.В., Топчиян М.Е. Детонационная опасность метановых смесей // Материалы научно-технической конференции «Опыт и перспективы

наукоемких технологий в угольной промышленности Кузбасса» (24-25 февраля 1998, Кемерово). Ин-т угля и углехимии СО РАН, Кемерово, 1998. — С.86-98.

6. Vasil'ev A.A. Detonation hazards of gaseous mixtures // In «Prevention of Hazardous Fires and Explosions. The Transfer to Civil Applications of Military Experiences» (Eds. By V.E. Zarko, V. Weiser, N. Eisenreich and A.A. Vasil'ev). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London 1999. — P. 93-108.

7. Vasil'ev A.A. Estimations of the critical conditions for ignition, deflagration-to-detonation transition and detonation // CD: Proceedings of the 21st ICDEERS, Poitiers, France, 2007. n.14.

8. Васильев А.А., Валишев А.И., Васильев В.А. Оценка параметров горения и детонации углеводородных газогидратов // ФГВ, 2000. 36, 6. — С.119-125.

9. Когарко С.М. Детонация метано-воздушных смесей и пределы детонации углеводородно-воздушных смесей в трубе большого диаметра // ЖТФ. 1958. 38, 9. — С.2072-2083.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЗОНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОГИДРАТНЫХ СКОПЛЕНИЙ НА СЕВЕРЕ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОЙ ПРОВИНЦИИ

Вахнин М.Г.

(Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар)

PROMISING AREAS OF GAS HYDRATE FORMATION OF DEPOSITS IN THE NORTH OF THE TIMAN-PECHORE PROVINCE

Vakhnin M.G.

(Institute of Geology of Komi SC, UrB RAS, Syktyvkar)

The possibility of formation of gas-hydrate accumulations in the North-Eastern Timan-Pechora province has been analyzed in the article. There are evidences of gas-hydrates in the area of Vashutinsky-Talotinsky thrust. The most reliable areas with gas-hydrate accumulations were determined.

Газогидраты образуются в соответствующих термобарических условиях и могут встречаться в природе в различной форме. Газогидраты в основном залегают на морских континентальных окраинах и в районах вечной мерзлоты на суше [1]. Около 10% площади Мирового океана является потенциально газогидратными. В районах вечной мерзлоты газогидраты образуются на глубинах, начиная от 130 метров от поверхности в зависимости от термобарических условий. Мощность возможной зоны гидратообразования можно оценить по соотношению равновесной кривой гидратообразования и геотермической кривой распределения температур по глубине [2]. Однако данный метод является относительно приближенным, в нем не учитывается влияние пористости, состава природных вод, минералогического состава и др. Чем больше глубина залегания нулевой геоизотермы, чем ниже геотермический градиент, больше давление столба воды и меньше соленость подземных вод, тем больше мощность зоны стабильного гидратообразования [3].

Без знания закономерностей формирования газогидратов, динамики развития и современного их состояния, затруднено правильное освоение данных регионов, в том числе поиски углеводородов. Криолитозона и газогидраты являются также элементами геологической эволюции планеты и, вероятно, играют важную роль в изменении климата.

Исследованием газогидратов стали заниматься сравнительно недавно, интерес к ним значительно возрос в связи с возможным использованием их в качестве источника углеводородов, а также из-за вероятного потенциального влияния на климат при их разложении.

Возможными местами образования газогидратов могут являться районы с интенсивной разгрузкой углеводородов. Одним из признаков существования газогидратов в данных районах является грязевой вулканизм. Исследования последнего десятилетия дали новые данные о грязевулканических процессах. Особенность грязевулканических регионов — высокая интенсивность разгрузок углеводородно-водных флюидов [4]. По данным исследований, проведенных на Газогидратном хребте (Каскадия около Тихоокеанского побережья Канады), газогидраты обнаружены в районах разгрузки метана, однако в разрезах пробуренных скважин признаков газогидратов не обнаружено [5].

В.С.Якушевым (2009) были сформулированы основные критерии поиска внутримерзлотных гидратных скоплений:

1. Гидратные скопления могут быть встречены по всему разрезу криолитозоны.
2. Они должны быть в проницаемых для природного газа и воды песчаных и супесчаных породах, а также могут быть встречены в более дисперсных породах, имеющих полости.
3. Скопления природного газа и газовых гидратов должны находиться в ассоциации, но пропорция свободный газ/газогидрат может быть очень разной.

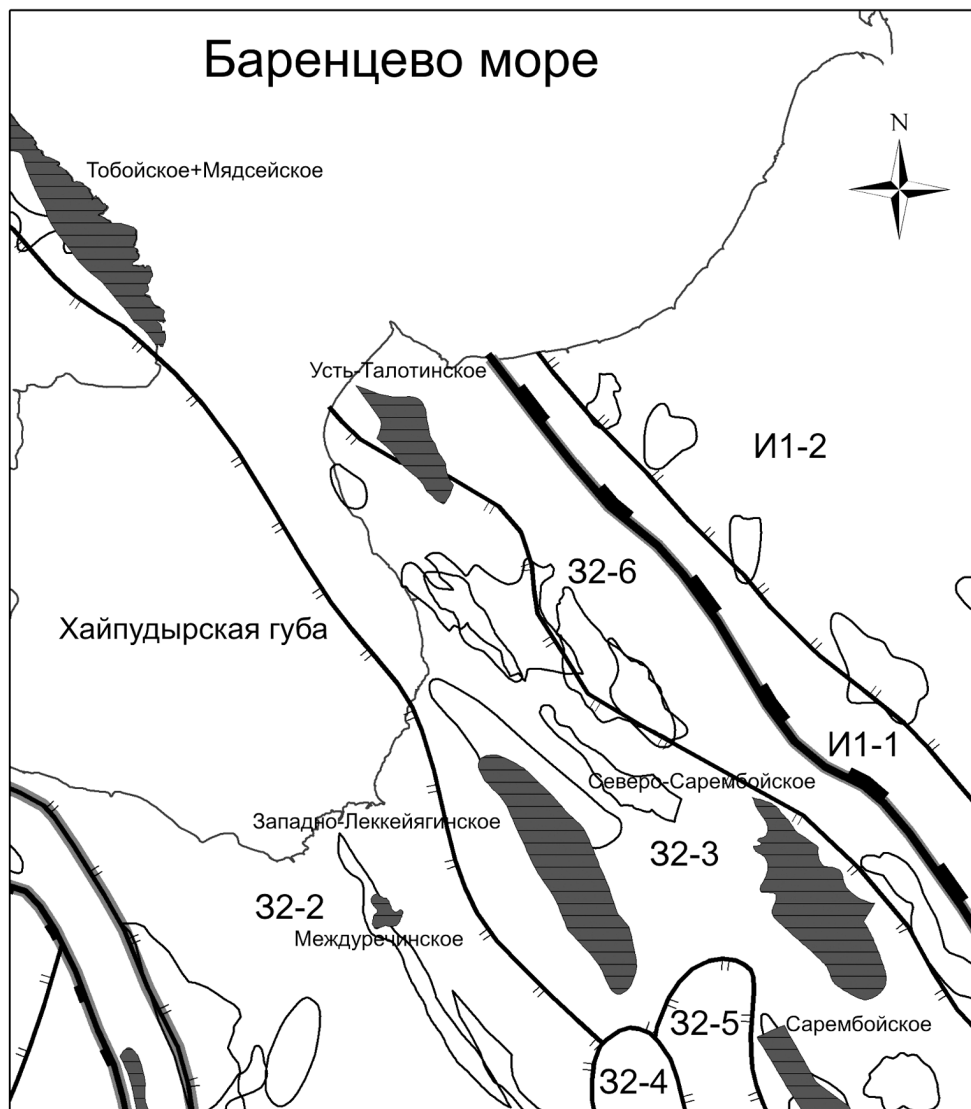
В результате проведенных работ были сделаны выводы, что газовые скопления в интервале криолитозоны на территории месторождения (Бованенковское ГКМ) приурочены к местам подтока глубинного газа к поверхности (разломы, сквозные талики), и газ имеет глубинное, катагенетическое происхождение. Выбросы газа также фиксируются вблизи подошвы многолетнемерзлых пород (Якушев, 2009).

Хотя в районах, где располагается криолитозона, находится значительное количество газовых месторождений, сам разрез криолитозоны остался практически не изученным.

На территории Тимано-Печорской провинции (ТПП) развитие криолитозоны началось в плейстоцене, в этот период практически вся территория представляла морской бассейн [6]. Криолитозона развивалась сначала по окраинам бассейна и по мере регрессии моря продвигалась на север, и достигла максимума в верхнем плейстоцене, когда сформировалась одноярусная криогенная толща. В период потепления северная граница деградации криогенной толщи продвинулась до 68° с.ш., далее на север повысилась только температура многолетней мерзлоты. В настоящее время территорию криолитозоны ТПП можно разделить на две зоны. Первая зона расположена в северной части региона и проходит по широте Нарьян-Мар-Хорейвер-Воркута и характеризуется мощностью до 300-500 метров, при температуре от -1 до -3 градусов. Талики, как правило, приурочены к руслам рек и обычно несквозные. В данной зоне развиты отложения морского и ледниково-морского генезиса. Во второй зоне криолитозона имеет островной характер, её мощность не превышает 50-100 метров при температуре от 0 до -3 градусов. Уменьшение мощности и отсутствие криолитозоны характерно для пониженных форм рельефа и на территории пойм рек.

Одним из районов, где возможно гидратообразование, является северо-восток Тимано-Печорской провинции (рис. 1). В районе Вашутинско-Талотинского разлома, в прилегающей к материковой части акватории в 70 км северо-западнее острова Матвеева, на глубине 60-75 м обнаружена аномально мощная для Печорского моря многолетняя мерзлота и интенсивное приповерхностное газопроявление [7].

В данном районе вследствие формирования зоны мерзлых пород возможно формирование зон газогидратных скоплений, здесь наблюдается повышенная неотектоническая активность, обусловленная влиянием со стороны Предпайхойского краевого прогиба. Данные о влиянии сжатия подтверждаются и действием этих сил по нормали в районе Вашутинско-Талотинского надвига, испытывающего неотектоническую активацию, которая проявляется в образовании неотектонических структур, возникновением грязевого вулканизма



км 5 0 5 10 км
в 1 см 5 км

Масштаб: 1:500000

Условные обозначения:

Границы тектонических элементов:		Порядок	Тектонические элементы:
	- надпорядковые	I II	
	- первого порядка		
	- второго порядка		
	-нефтяные месторождения	32	Варандей-Адзввинская стр. зона
	-локальные структуры	32-2	Мореюская депрессия
		32-3	Сарембой-Лекейягинский вал
		32-4	Вал Гамбурцева
		32-5	Верхнеадзввинская депрессия
		32-6	Талотинский вал
		I1	Коротаихинская впадина
		I1-1	Вашуткино-Талотинский надвиг
		I1-2	Лабогейская ступень

Рис. 1. Схема тектонического районирования северо-востока ТПП (район Вашутинско-Талотинского надвига).

в окрестностях Вашутинско-Талотинского надвига, активными процессами газопроявления [8]. В этом районе также наблюдается увеличение плотности линеаментов на картах, построенных с использованием космических снимков Landsat-7, что подтверждает более высокую степень неотектонической активности, в результате которой происходит повышенная миграция углеводородов и возможное образование газогидратных скоплений.

В этой зоне мощность четвертичных отложений изменяется в пределах 150-200 м, под которыми залегают мезозойские отложения. Данные отложения состоят из песков, суглинков, глин, слаболитифицированных песчаников, алевролитов и аргиллитов. Средняя пористость этих пород составляет 15-30%.

Экспериментальные данные многочисленных исследований по гидратонакоплению в отложениях с различной степенью дисперсности показали возможность скопления гидратов в песках и легких супесях. В более уплотненных породах, таких как песчаники, алевролиты, суглинки, глины и аргиллиты, образование и сохранение гидратов вероятно только в системах трещин, кавернах и др. Осадочные породы, содержащие газогидраты, имеют мощность от десятков сантиметров до десятка метров.

Локальное проникновение в криолитозону глубинного и катагенетического газа возможно по таким проницаемым зонам, как разломы, системы трещиноватости.

Вероятно также переформирование в газогидраты свободного газа в породах при попадании их в криолитозону. Как правило, это может произойти на территории нефтегазоносных и угленосных бассейнов. Ряд исследований показал наличие газогидратных залежей на некоторых месторождениях Западной Сибири, в частности Ямбургском, Бованенковском и др. [9].

На примере Норильского района показано [10], что криогенная толща может служить экраном для миграции углеводородов. На северо-востоке ТПП газовых залежей не обнаружено, в данном районе наблюдается пониженное гидростатическое давление, что, вероятно, способствовало дегазации залежей и последующему формированию газогидратных толщ в криолитозоне.

Данные обстоятельства позволяют сделать вывод о возможном существовании газогидратных толщ на северо-востоке Тимано-Печорской провинции, особенно в районах, обладающих повышенной тектонической активностью и в зонах разгрузки углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Makogon Yu. F., Holditch S.A. Lab work clarifies gas hydrate // Oil and Gas J. 2001. V. 99, №6. — P. 47-52.
2. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. — М: Недра, 1974. — 208 с.
3. Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. — М: Недра, 1985. — 232 с.
4. Иванов М.К. Потоки углеводородных флюидов на глубоководных окраинах Европы и связанные с ними явления // Вестник МГУ. Сер. 4. Геология. 2000. №5. — С. 31-44.
5. Suess E., Torres M.E., Bohrmann G. et al. Gas hydrate distribution: enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin // Earth Planet. Sci. Lett. 1999. Vol. 170, № 1-2. — P. 1-15.
6. Фотиев С.М. Гидротермические особенности криогенной области СССР. М., Наука, 1978.
7. Bondarev V.N., Rokos S.I., Kostin D.A. et al. Underpermafrost accumulation of gas in the upper part of the sedimentary cover of the Pechora Sea // Russian Geology and Geophysics. 2002. V. 43, №7. — P. 587-598.
8. Крапивнер Р.Б. Признаки неотектонической активности Баренцевоморского шельфа // Геотектоника. 2007. № 2. — С. 73-89.
9. Якушев В.С., Истомин В.А., Перлова Е.В. Ресурсы и перспективы нетрадиционных источников газа в России. — М.: ООО «ВНИИГаз», 2002. — 87 с.
10. Гинсбург Г.Д. Геотермические условия и нефтегазоносность Норильского района. — М.: Наука, 1973.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ ФРЕОНА-12 МЕТОДОМ ДТА

*Власов В.А., Заводовский А.Г., Мадыгулов М.Ш.
(Институт криосферы Земли СО РАН, Тюмень)*

STUDY OF METASTABLE STATES OF GAS HYDRATES OF FREON-12 BY DTA METHOD

*Vlasov V.A., Zavadovsky A.G., Madygulov M.Sh.
(Institute of Earth Cryosphere, SB RAS, Tyumen)*

Method DTA confirms existence of metastable states gas hydrates below the ice-hydrate-gas equilibrium line on the $P-T$ phase diagram. Borders of area of a metastability of gas hydrate a freon-12 are certain. Are offered and experimentally confirmed criterion estimations of dissociation hydrate on an ice and a supercooled water.

Введение. В процессе изучения диссоциации газовых гидратов в области отрицательных температур оптическим методом обнаружена длительная устойчивость малых газогидратных частиц метана, отмеченная на $P-T$ диаграмме областью температур и давлений ниже линии фазового равновесия лед—гидрат—газ [1]. При этом наблюдаемые метастабильные состояния гидрата претерпевали разложение на газ и переохлажденную воду при переходе через линию равновесия вода—гидрат—газ. Установлено, что данный переход является обратимым процессом при отсутствии в образце льда и метастабильность гидрата по своей природе отличается от эффекта самоконсервации [1, 2].

Изучение метастабильных состояний газовых гидратов при температурах ниже 273 К, так же как и эффекта самоконсервации, является не только фундаментальной, но и практически значимой задачей в свете реализации перспективных проектов транспортировки и хранения природных газов в форме газогидратов [3, 4]. Эффективность изучения устойчивости гидратов вне области их стабильности во многом определяется привлечением новых экспериментальных методов, что также расширяет доказательную базу фиксации данного явления. В настоящей работе для этих целей использован метод дифференциального термического анализа (ДТА). Есть основание считать [5], что метод ДТА наряду с регистрацией тепловых эффектов [6], имеющих место при разложении газогидрата, будет способствовать также изучению природы и механизма реализации метастабильности при различных начальных состояниях гидрата.

Объект исследования. Для доказательства существования метастабильных состояний гидрата исследована совокупность большого числа газогидратных частиц фреона-12 при различных $P-T$ параметрах изучаемой системы. Микроскопические частички гидрата получали на основе мелкодисперсного льда со средним размером частиц ~ 150 мкм. Газогидрат фреона-12 (CCl_2F_2) имеет структуру КС-II и характеризуется в области отрицательных температур давлением диссоциации ниже атмосферного давления.

Экспериментальная установка. Основу экспериментальной установки, блок-схема которой приведена на рис. 1, составляет программируемый термостат FP50-HE фирмы Julabo (1). Для реализации ДТА измерений изготовлены две термоячейки со встроенными в них датчиками температуры: эталонная ячейка (1) содержит жидкость Thermal H5S не испытывающую фазовых переходов 1-го рода в изучаемой области температур и давлений, в рабочей ячейке (2) находится исследуемый образец. Эталонная ячейка по своим теплофизичес-

ким свойствам близка к ячейке с образцом. В качестве датчиков температуры применены импульсные кремниевые диоды КД512А.

Необходимые изменения давления в образце создавали при подключении к ячейке (2) баллона с фреоном марки R-12 или вакуумного насоса 2FY-1B. Для измерения давления использован малоинерционный цифровой манометр ДМ5002Г УХЛ с точностью показаний $\pm 0,1$ кПа при измерениях до 0,1 МПа. Блок цифровой обработки сигналов (ЦПС) является оригинальным устройством и предназначен для предварительной обработки данных от термодатчиков и цифрового манометра с последующей записью текущей информации на ЭВМ.

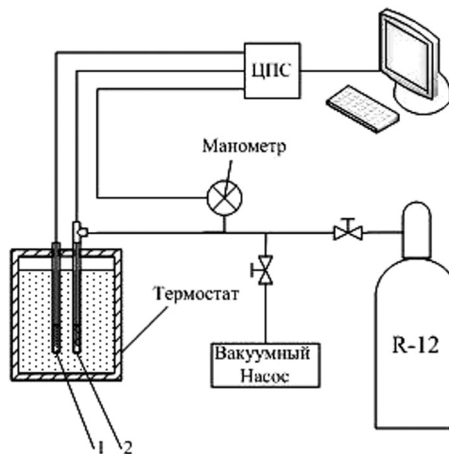


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 — эталонная ячейка, 2 — рабочая ячейка.

Перед началом измерений установка протестирована на предмет регистрации фазовых переходов вода \leftrightarrow лед с использованием объемных образцов воды и льда. Весь комплекс контрольных измерений выполнен в атмосфере воздуха при нормальном давлении. Установлено, что минимальный уровень фиксируемой разности температур между эталоном и образцом не хуже чем 0,01 К. В опытах уверенно фиксировались пики плавления льда и кристаллизации воды, а полученная по ДТА данным температура плавления льда в пределах $\pm 0,1$ К соответствует табличному значению.

Апробация ДТА метода в процессе приготовления образца. Изначально заполненную мелкодисперсным льдом рабочую ячейку помещали в термостат при температуре 263,2 К и после непродолжительного вакуумирования образца осуществляли напуск фреона-12 до давления 150 кПа. При данных P – T параметрах образец выдерживали не менее часа, регулярно компенсируя понижение давления вследствие гидратообразования.

В последующем для эффективности роста гидрата применяли режим термоциклирования образца с обязательным переводом его через точку плавления льда [7]. Для этого температуру термостата меняли в интервале от 263,2 до 275,2 К при использовании циклического режима в соответствии с разработанной программой (рис. 2, зависимость T_0 от t). При этом давление гидратообразующего газа поддерживали на уровне 150 ± 5 кПа.

В ходе приготовления образца отслеживали количество не перешедшей в гидрат воды по величине площадей пиков плавления льда и кристаллизации воды [8]. Характерный вид ДТА термограммы, полученной при термоциклировании образца, представлен на рис. 2. Установлено, что с увеличением цикличности количество газового гидрата фреона-12 растет и в среднем за 8 циклов степень гидратообразования исследуемых образцов достигает 100%.

Основные результаты и их обсуждение. Для определения области P – T параметров существования метастабильных состояний гидрата фреона-12 проведена серия экспериментов в изотермических условиях по схеме представленной на рис. 3. Перевод гидрата в область нестабильности (переход из точки а в точку b) осуществляли путем понижения давления с постоянной скоростью из интервала скоростей от $-0,5$ до $-5,0$ кПа/мин. Момент диссоциации гидрата фиксировали по началу уменьшения температуры исследуемого образца от-

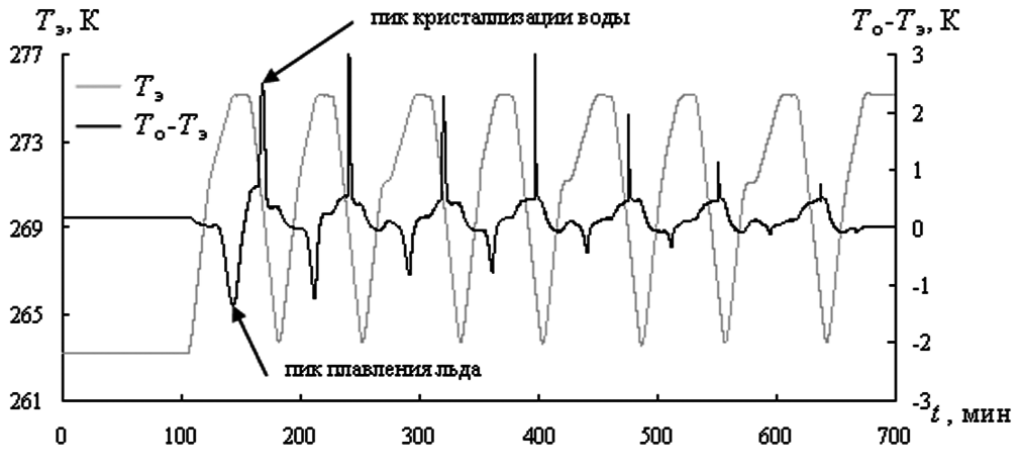


Рис. 2. Термограмма процесса приготовления образца газового гидрата фреона-12 при циклическом изменении его температуры.

носителю температуры эталона (рис. 4). Давление, при котором данное уменьшение происходило, принимали за давление диссоциации P_d .

Систематическим исследованиям в области отрицательных температур (по Цельсию) предшествовала апробация метода ДТА при изучении процесса разложения гидрата в области положительных температур. Согласно полученным данным (рис. 5) гидрат фреона-12 диссоциирует на газ и воду практически на линии равновесия вода—гидрат—газ, построенной на основе литературных данных [9].

При температурах от 273,2 до 268,7 К по данным метода ДТА не зафиксировано тепловых эффектов, связанных с ожидаемой диссоциацией газогидрата при пересечении линии равновесия лед—гидрат—газ. Диссоциация газового гидрата фреона-12 наблюдалась лишь при пересечении продолжения линии равновесия вода—гидрат—газ в область отрицатель-

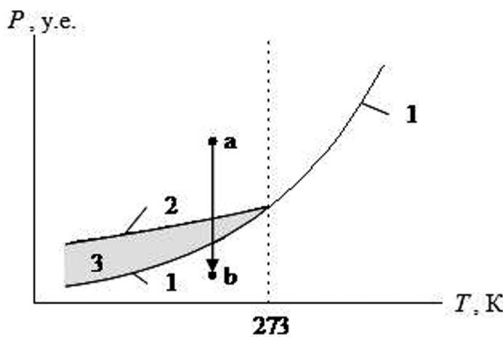


Рис. 3. Схема эксперимента по диссоциации гидрата в изотермических условиях: 1 — линия равновесия вода—гидрат—газ, 2 — линия равновесия лед—гидрат—газ, 3 — область метастабильных состояний гидрата.

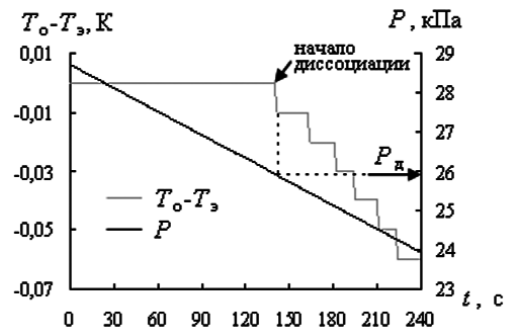


Рис. 4. Определение давления диссоциации P_d на основе анализа ДТА данных, полученных в режиме понижения давления со скоростью 4,9 кПа/мин. $T_s = 271,7$ К.

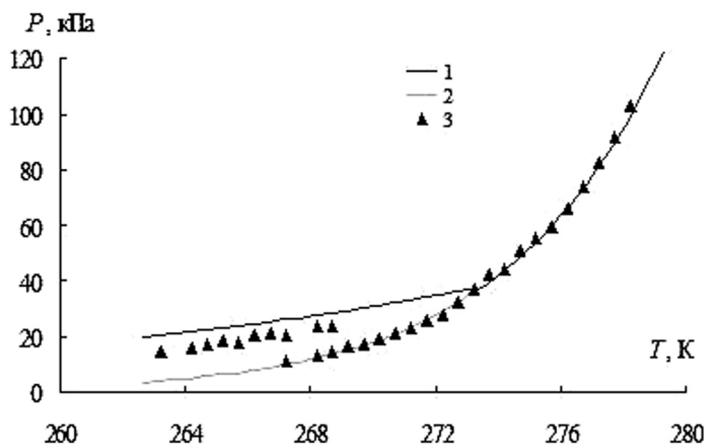


Рис. 5. Фазовая P, T -диаграмма системы гидрат-вода (лед)-газ: 1 - литературные данные [9], 2 - результат экстраполяции линии равновесия вода-гидрат-газ в область температур $T < 273$ К, 3 - экспериментальные данные.

ных температур. Отмеченное хорошее совпадение полученных экспериментальных точек с экстраполированной линией свидетельствует об образовании воды при разложении фреонгидрата-12. Дополнительным доказательством появления переохлажденной воды при диссоциации газового гидрата фреона-12 является факт отсутствия пика плавления льда при переводе исследуемого образца в область положительных (по Цельсию) температур выше линии равновесия вода—гидрат—газ. По предварительным результатам в области P — T параметров, ограниченной линиями равновесия лед—гидрат—газ и переохлажденная вода—гидрат—газ, газогидрат фреона-12 находится в относительно устойчивом, метастабильном состоянии не менее 30 минут. Более длительные эксперименты по определению характерных времен жизни гидрата в метастабильных состояниях в данной работе не проводились.

В свою очередь при температурах ниже 268,7 К гидрат фреона-12 индукционных эффектов не проявлял и преимущественно диссоциировал на газ и лед, о чем свидетельствовали рост давления и близость преобладающей части экспериментальных точек к соответствующим литературным данным. Отметим, что эти образцы демонстрировали наличие пиков плавления льда при переводе их в область стабильности гидрата при $T > 273,2$ К.

При анализе экспериментальных данных обнаружено, что при одной и той же температуре гидрат фреона-12 в ряде опытов диссоциировал на лед и газ, а в других опытах на переохлажденную воду и газ (рис. 5). Высказано предположение, что реализация того или иного механизма диссоциации газовых гидратов при температурах меньших 273 К зависит от наличия (отсутствия) льда в исходном образце. Это предположение экспериментально подтверждено в специально поставленных опытах.

В интервале температур от 264,7 до 268,2 К на P — T диаграмме отслеживается переходная область из экспериментальных точек (на рис. 5 не показаны), расположенных хаотично между отмеченными выше равновесными линиями. Считаем, что наличие промежуточных точек диссоциации гидрата является следствием кристаллизации исходной переохлажденной воды в газогидратных частицах непосредственно в процессе понижения давления. Причина этого, в соответствии с результатами работы [10], связана с тем, что при увеличении переохлаждения характерное время эксперимента становится соизмеримым с индукционным периодом нуклеации льда.

Закключение. В настоящей работе с помощью метода ДТА экспериментально доказано существование метастабильных состояний газогидрата фреона-12 при $T < 273$ К. Определена область P — T параметров метастабильности газогидрата фреона-12, ограниченной линиями равновесия лед—гидрат—газ, переохлажденная вода—гидрат—газ и усредненной линией промежуточных состояний. Границу этой области назвали петлей Нестерова в честь сотрудника ИКЗ СО РАН А.Н. Нестерова, впервые экспериментально обнаружившему с коллегами своеобразную метастабильность гидратов при $T < 273$ К.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 10-05-00270-а), программы фундаментальных исследований Президиума РАН (проект 13.7.4) и междисциплинарного проекта № 62 СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Istomin V.A., Kwon V.G. Stability and growth of gas hydrates below the ice—hydrate—gas equilibrium line on the P — T phase diagram // *Chemical Engineering Science*. 2010. V. 65. — P. 906-914.
2. Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Istomin V.A. Metastable states during dissociation of carbon dioxide hydrates below 273 K // *Chemical Engineering Science*. 2011. V. 66. — P. 73-77.
3. Gudmundson J.S., Andersson V., Levik O.I., Mork M. Hydrate technology for capturing stranded gas // *Annals of the New York Academy of Sciences*. 2000. V. 912. — P. 403-410.
4. Watanade S., Takahashi S., Mizubayashi H., Muratai S., Murakami H. Demonstration project of NGH land transportation system // In: *Proceedings of the 6-th International Conference on Gas Hydrates*. Vancouver, Canada, July 6-10, 2008.
5. Уэндландт У. Термические методы анализа. — М.: Мир, 1978. — 527 с.
6. Bondarev E.A., Savvin A.Z. Effect of porous media on the conditions of dichlorodifluoromethane hydrate dissociation // *Fuel Chemistry Division Preprints*. 2002. V. 47. No1. — P. 349-350.
7. Stern L.A., Kirby S.H., Durham W.B. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice // *Science*. 1996. V. 273. — P. 1843-1848.
8. Егунов В.П. Введение в термический анализ. — Самара: СамВен, 1996. — 270 с.
9. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. — М.: Химия, 1980. — 296 с.
10. Власов В.А., Заводовский А.Г., Мадьгулов М.Ш., Нестеров А.Н., Решетников А.М. Кинетика кристаллизации переохлажденной воды, контактирующей с поверхностью газогидрата // *Материалы четвертой конференции геокриологов России*. МГУ имени М.В. Ломоносова 7-9 июня 2011 г. Т. 1. Ч. 1. — С. 7-9.

ОБОСНОВАНИЕ ГЕОТЕРМИЧЕСКОГО МЕТОДА ОБНАРУЖЕНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В ПОДДОННЫХ ОСАДКАХ

Дучков А.Д., Соколова Л.С.

*(Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Новосибирск)*

SUBSTANTIATION OF THE GEOTHERMAL METHOD OF GAS HYDRATES DETECTION IN SUBBOTTOM SEDIMENTS

Duchkov A.D., Sokolova L.S.

(Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, SB RAS, Novosibirsk)

From results of laboratory experiments basic propositions of a geothermal method are formulated for determining of near bottom sediments saturation by gas hydrate. The method assumes carrying out in the same point at least, two measurements of sediment thermal conductivity by means of a cylindrical probe with different heater power. Smaller power should provide a steady condition

of gas hydrates in sediments. In this case real thermal conductivity will be measured. Higher power, on the contrary, should provide gas hydrates dissociation, thus the certain effective thermal conductivity considerably exceeding real will be measured. If gas hydrates are absent in sediments the thermal conductivities will be practically identical in both cases. It is also offered the technique allowing on measurements of a probe temperature to obtain mass of gas hydrates, dissociated around probe during the certain time, and to estimate approximately the content of gas hydrate in sediments. Following stage should become field experiments for an operating of practical experience and specification of a method.

Введение. Гидраты метана широко распространены в природе, что и обуславливает интерес к ним, как к перспективному источнику энергии. Необходимыми условиями образования и существования природных газогидратов является наличие требуемых для этого давления (P) и температуры (T), а также достаточное количество воды и свободного (либо растворенного в воде) газа. Такие условия реализуются в осадках глубоких водоемов (окраинные моря, оз. Байкал) [1-5]. Скопления метангидратов в осадках водоемов аккумулируют метан из глубинных газо-флюидных потоков и фактически являются возобновляемым природным ресурсом. Суммарные запасы метана в них могут по некоторым оценкам достигать 10^{13} - 10^{14} м³ [2]. К настоящему времени подводным бурением и грунтовыми трубками найдены и исследованы сотни скоплений гидратов метана в осадках окраинных морей и озера Байкал. Эти скопления залегают либо непосредственно в поддонных осадках, либо значительно глубже. В данном сообщении мы рассматриваем проблему поисков только поддонных залежей, которые более доступны для изучения и содержат значительные запасы газа. Однако, несмотря на это, строение таких газогидратных залежей изучено еще недостаточно. Установлено, что они формируются вокруг активных газовых источников и, скорее всего, имеют цилиндрическую форму диаметром в несколько сотен метров и мощность от нескольких до десятков метров, а содержание газогидратов в пределах залежи может достигать 10-20 масс. % и более [2]. Актуальной задачей является разработка геофизических методов поисков и оконтуривания таких сравнительно небольших газогидратных тел, расположенных к тому же под мощным слоем воды.

В настоящем сообщении обсуждается возможность использования измерений *in situ* температуры и теплопроводности (λ) донных осадков для оценки их гидратонасыщенности. Наиболее удобным для измерений λ донных осадков (в том числе и *in situ*) является метод цилиндрического (игольчатого) зонда постоянной мощности [6, 7]. В работах [8-10] было показано, что при размещении такого зонда в гидратсодержащих осадках могут возникать отчетливо фиксируемые тепловые эффекты, связанные с диссоциацией газовых гидратов и свидетельствующие об их наличии в осадках.

Для более детального изучения формирования температурного поля цилиндрического источника тепла постоянной мощности, размещенного в гидратсодержащих осадках, в ИНГГ СО РАН и ИНХ СО РАН проведены лабораторные эксперименты, результаты которых представлены в работах [11-13]. Эти исследования позволили в итоге разработать основные положения геотермического метода поисков скоплений газовых гидратов в поддонных осадках водоемов.

Результаты лабораторных экспериментов. Для проведения экспериментов была создана лабораторная установка, позволяющая моделировать образцы, содержащие гидраты метана, и измерять их теплопроводность при разных P - T условиях [11-13]. Разработанная методика позволяет в течение суток получать образец с относительно большим (до 2-3 масс. %) содержанием газогидрата, равномерно распределенного по объему. Для измере-

ния теплопроводности образцов использовался уже упоминавшийся метод цилиндрического зонда постоянной мощности. Реализующая этот метод аппаратура состоит из зонда и автономного измерительного устройства. Зонд представляет собой стальную трубку, вмещающую нагреватель (манганиновая проволока) и датчик температуры (терморезистор), и располагается в центре камеры (образца). Удельная мощность нагревателя изменялась в разных экспериментах от 1 до 25 Вт/м. При измерении теплопроводности нагреватель включается на 10-15 минут и фиксируется изменение температуры зонда. Результаты чаще всего представляются в полулогарифмическом масштабе в виде графиков (термограмм), типа приведенных ниже на рис. 1 и 2.

В начальные 20-30 сек. после включения нагревателя, наблюдается быстрое нелинейное нагревание зонда. После этого обычно устанавливается достаточно длительное линейное увеличение температуры, описываемое формулой [6]:

$$T = Q/(4\pi\lambda) \cdot \ln[(4kt)/(1.7811r_0^2)], \quad (1)$$

где Q — удельная мощность нагревателя, t — время действия нагревателя, $r_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ м — радиус зонда; λ и k — коэффициенты теплопроводности и температуропроводности образца, соответственно.

Угол наклона линейного участка термограммы зависит от теплопроводности среды, которая может быть рассчитана из экспериментальных данных по формуле [6]:

$$\lambda = [Q \cdot \ln(t_i / t_{i-1})] / [4\pi(T_i - T_{i-1})], \quad (2)$$

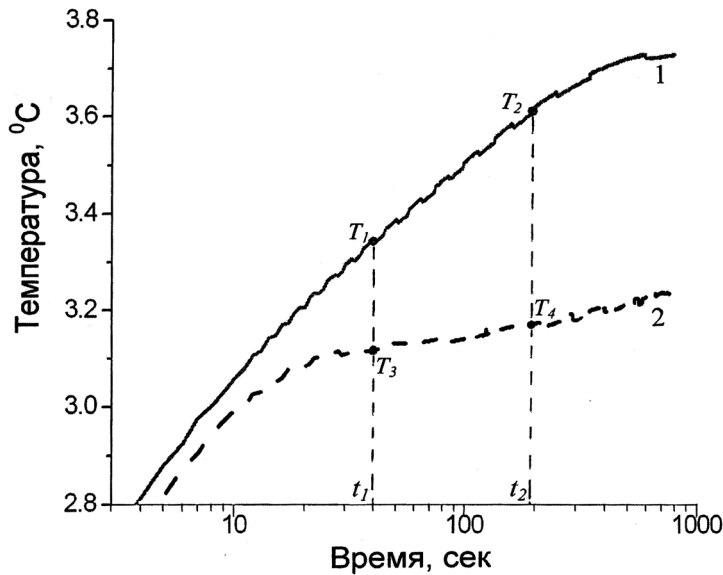


Рис. 1. Термограммы, зафиксированные при измерении теплопроводности гидратосодержащего образца при постоянной удельной мощности нагревателя $Q_1 = 1.3$ Вт/м. Для обеих термограмм: стартовая температура — 2.2°C ; состав образца (масс. %): песок — 96.2; вода — 1.6; гидрат — 2.2; длина зонда (нагревателя) $L = 120 \cdot 10^{-3}$ м; радиус зонда $r_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ м. Остальные данные (давление P , максимальная температура эксперимента T_M , равновесная температура разложения гидрата метана T_p , расчетная теплопроводность λ) указаны для отдельных графиков: График 1 (гидраты в стабильном состоянии) — $P = 4,59$ МПа, $T_M = 3.7^\circ\text{C}$, $T_p = 5.8^\circ\text{C}$, $\lambda_1 = 0.7$ Вт/(м·К). График 2 (гидраты разлагаются) — $P = 3,25$ МПа, $T_M = 3.3^\circ\text{C}$, $T_p = 2.2^\circ\text{C}$, $\lambda_2 = 3.2$ Вт/(м·К). Координаты линейных участков термограмм: $t_1 = 40$ сек., $\ln t_1 = 3.69$, $t_2 = 190$ сек., $\ln t_2 = 5.25$, $T_1 = 3.35^\circ\text{C}$, $T_2 = 3.6^\circ\text{C}$, $T_3 = 3.12^\circ\text{C}$, $T_4 = 3.17^\circ\text{C}$.

где t_{i-1} и t_i — моменты времени, которым соответствуют температуры T_{i-1} и T_i на линейном участке термограммы.

В ходе исследований выполнено несколько десятков экспериментов по моделированию гидратсодержащих образцов и измерению их теплопроводности. Основной целью исследований было выявление особенностей (аномалий) в изменении температуры зонда, вызванных процессом разложения газогидратов. В этой связи для каждого образца выполнялось, как минимум, два измерения λ при разных (стабильном и нестабильном) состояниях газогидратов. В процессе экспериментов состояние газогидратов регулировалось двумя путями: I) сменой давления в камере при сохранении мощности нагревателя и II) изменением мощности нагревателя при сохранении давления в камере.

I. Термограммы, полученные в одном из экспериментов, в которых состояние газогидратов регулировалось изменением давления в камере, представлены на рис. 1.

Первая из термограмм соответствует стабильному состоянию газогидратов, которое обеспечивается высоким давлением в камере. В этом случае тепло нагревателя расходуется только на увеличение температуры зонда и прилегающей к нему части образца. Перед записью второй термограммы в камере снижалось давление, настолько, чтобы газогидраты перешли в состояние, близкое к нестабильному. В результате через некоторое время после включения нагревателя под действием поступающего от него тепла начиналось разложение

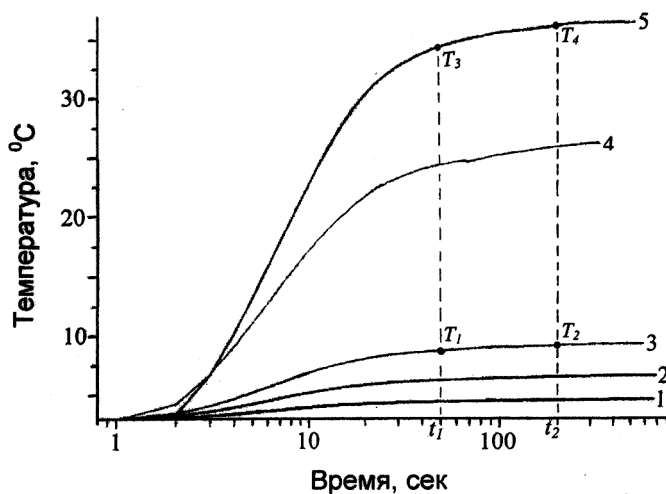


Рис. 2. Термограммы, зафиксированные при измерении теплопроводности гидратсодержащего образца при сохранении постоянного давления в камере. Для термограмм 1-5: $P_{\text{нач}} = 11.16$ МПа, $T_{\text{нач}} = 3^\circ\text{C}$, состав образца (масс. %): песок — 97; гидрат метана — 3 (7.7 г. во всем образце); длина зонда (нагревателя) $L = 120 \cdot 10^{-3}$ м; радиус зонда $r_0 = r_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ м; температура разложения газогидрата 14°C . Остальные данные (максимальная температура $T_{\text{макс}}$, мощность нагревателя Q , расчетная теплопроводность λ) указаны для каждой термограммы отдельно: термограмма 1 (стабильные газогидраты): $T_{\text{макс}} = 4.6^\circ\text{C}$, $Q = 0.75$ Вт/м, $\lambda_1 = 0.62$ Вт/(м·К); термограмма 2 (стабильные газогидраты): $T_{\text{макс}} = 6.6^\circ\text{C}$, $Q = 1.7$ Вт/м, $\lambda_2 = 0.7$ Вт/(м·К); термограмма 3 (стабильные газогидраты): $T_{\text{макс}} = 9.4^\circ\text{C}$, $Q = 3$ Вт/м, $\lambda_3 = 0.67$ Вт/(м·К); термограмма 4 (нестабильные газогидраты): $T_{\text{макс}} = 26.4^\circ\text{C}$, $Q = 12$ Вт/м, $\lambda_4 = 0.8$ Вт/(м·К); термограмма 5 (нестабильные газогидраты): $T_{\text{макс}} = 37^\circ\text{C}$, $Q = 22.7$ Вт/м, $\lambda_5 = 1.4$ Вт/(м·К). Координаты линейных участков термограмм 3 и 5: $t_1 = 50$ сек., $\ln t_1 = 3.91$, $t_2 = 200$ сек., $\ln t_2 = 5.3$, $T_1 = 8.73^\circ\text{C}$, $T_2 = 9.21^\circ\text{C}$, $T_3 = 34.47^\circ\text{C}$, $T_4 = 36.25^\circ\text{C}$.

газогидрата вблизи зонда. На это расходовалась значительная часть тепловой энергии, что приводило к замедлению роста температуры при сохранении мощности нагревателя.

По формуле (2) выполнен расчет λ для каждой из термограмм (необходимые для этого данные приведены в надписи к рис. 1). Истинная теплопроводность гидратсодержащего образца, вычисленная по термограмме 1, составляет $\lambda_1 = 0.7$ Вт/(м·К). Формальный расчет теплопроводности по линейной части термограммы 2 приводит к аномально высоким значениям этого параметра, порядка $\lambda_2 = 3.2$ Вт/(м·К). Наблюдаемое увеличение расчетной теплопроводности связано с отбором части тепла на разложение газогидратов. Необходимо сразу уточнить, что при разложении газогидратов теплопроводность образца не должна заметно измениться, так как гидрат метана и вода, образующаяся при его разложении, имеют примерно одинаковую теплопроводность, порядка 0.5 Вт/(м·К) [1].

В результате этой серии экспериментов установлено, что разложение газогидратов в образце отчетливо фиксируется уменьшением значений температуры зонда и замедлением темпа её роста (рис. 1), а также резким возрастанием расчетной теплопроводности. Указанные особенности температурного поля являются несомненными признаками (индикаторами) наличия гидратов в образце.

II. Термограммы, полученные в ходе экспериментов, в которых состояние газогидратов регулировалось изменением мощности нагревателя, показаны на рис. 2. В качестве начальных условий были приняты значения давления и температуры, характерные для дна оз. Байкал на глубине порядка 1 км ($P \sim 11$ МПа, $T \sim 3^\circ\text{C}$). Указанное давление сохранялось в камере в течение всего эксперимента. Первые измерения выполнялись с маломощными (0.75-3 Вт/м) нагревателями (термограммы 1-3). При этом температура зонда не превышала 10°C , и стабильное состояние гидратов не нарушалось. После каждого измерения в камере восстанавливалась начальная температура (3°C). По линейным частям каждой термограммы были рассчитаны (по данным, приведенным в надписи к рис. 2) практически одинаковые значения истинной теплопроводности образца, которая составила в среднем 0.7 ± 0.02 Вт/(м·К). Завершался эксперимент измерениями с нагревателями, мощность которых превышала 10 Вт/м. Мощности 12 Вт/м соответствует термограмма 4. За время измерения (~5 мин) зонд в этом случае прогревался до 26°C (на 12°C выше равновесной температуры) и вокруг него должно было начаться плавление газогидрата, что и отразилось на значении расчетной теплопроводности, выросшей до 0.8 Вт/(м·К). После выключения зонда и восстановления начальной температуры было выполнено измерение с еще большей мощностью (22.7 Вт/м) нагревателя (термограмма 5). В это время температура зонда превысила 37°C (на 23°C выше равновесной температуры), что, несомненно, должно было привести к более активному плавлению газогидратов в образце. Соответственно расчетная теплопроводность в этом случае увеличилась до 1.4 Вт/(м·К).

Записанные в этом эксперименте термограммы (рис. 2) в целом похожи, а их расположение определяется мощностью нагревателя. Визуально не заметно ранее наблюдавшихся (рис. 1) температурных различий, обусловленных разными состояниями (стабильным и нестабильным) газогидратов. Следовательно, при данной методике индикатором присутствия газогидратов в осадке могут служить только различия в значениях расчетной теплопроводности, измеренной при разных мощностях нагревателя.

Количественная интерпретация термограмм. Лабораторные эксперименты показали, что сравнение двух термограмм, записанных при стабильном и нестабильном состояниях газогидратов, а также рассчитанных по ним значений теплопроводности, позволяет однознач-

но судить о наличии или отсутствии газогидратов в образце. Актуальной является задача количественной интерпретации термограмм с целью оценки содержания газогидратов в осадках. Более детально этот вопрос рассмотрен в работе [14].

Обратимся к термограммам рис. 1 и напомним, что истинная теплопроводность образца, определенная по термограмме 1, составляет $\lambda_1 = 0.7$ Вт/(м·К), тогда как эффективная теплопроводность, рассчитанная по термограмме 2, оказывается значительно выше, $\lambda_2 = 3.2$ Вт/(м·К). Различие связано с тем, что часть мощности нагревателя во втором случае была затрачена на разложение газогидратов. Реально же, как выше отмечалось, истинная теплопроводность образца не должна существенно изменяться при диссоциации газогидратов.

Принимая $\lambda_2 = \lambda_1$, можно оценить часть мощности нагревателя (Q_H), которая расходуется во втором эксперименте на нагревание образца. Из формулы (2) следует:

$$Q = 4\pi\lambda(T_i - T_{i-1}) / \ln(t_i / t_{i-1}). \quad (3)$$

Если в (3) подставить значение λ и остальные данные (из надписи к рис. 1), то получим мощность, затраченную на нагревание $Q_H \approx 0.2$ Вт/м. Соответственно мощность, затраченная на разложение газогидратов, составляет $Q_1 - Q_H = 1.3 - 0.2 = 1.1$ Вт/м. По этим оценкам можно определить тепловую энергию W , затраченную за время $t_2 - t_1 \approx 150$ сек на разложение газогидрата, а затем и массу m газогидрата, разложившегося за это время:

$$W = Q_p L(t_2 - t_1) = 19.8 \text{ Дж}, \quad (4)$$

$$m = W / \zeta = 4.37 \cdot 10^{-5} \text{ кг} = 44 \text{ мг}, \quad (5)$$

где $\zeta = 453 \cdot 10^3$ Дж/кг — энергия разложения гидрата метана на газ и воду [1]. Скорее всего, не весь газогидрат успел за указанное время разложиться в затронутом диссоциацией слое образца. Поэтому можно утверждать, что в этом слое содержится > 44 мг газогидрата. Вполне возможно распространить эту оценку на другие части образца.

В принципе, зная m и объем V части образца, в которой разложился газогидрат, можно оценить и содержание газогидрата в единице объема (C_2): $C_2 = m/V$, кг/м³. Объем при этом определяется по формуле:

$$V = \pi L(r_2^2 - r_1^2), \quad (6)$$

где $L = 120 \cdot 10^{-3}$ м — длина зонда, $r_1 - r_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ м — радиус зонда, r_1 и r_2 — удаленность фазового фронта от оси зонда в моменты t_1 (стенка нагревателя) и t_2 .

Основная трудность заключается в том, что неизвестно, как можно определить положение фронта разложения газогидрата во времени. Мы попытались это сделать через условие баланса между количеством тепла, поступающим в элемент объема $dS \cdot dr$ за время dt , и теплом, затраченным на разложение газогидрата в том же элементе объема:

$$q_p(r) \cdot dS \cdot dt = \zeta \cdot \rho_z \cdot dS \cdot dr, \quad (7)$$

где $\rho_z = 917C_2$ кг/м³ — реальная плотность газогидрата в образце, $q_p(r) = Q_p / (2\pi \cdot r)$ — плотность радиального теплового потока, обеспечивающего разложение газогидрата, на расстоянии r от нагревателя.

Решение уравнения (7) можно записать в виде:

$$r^2(t) = b(t - t_1) + r_1^2 \quad \text{при } t_1 \leq t \leq t_2 \quad \text{и} \quad (8)$$

$$b = Q_p / (\pi \zeta \rho_z) = Q_p / (917 \pi \zeta C_z), \text{ м}^2/\text{сек}. \quad (9)$$

Соответственно выражение для расчета объема части образца, затронутого процессом разложения газогидратов, можно записать и по другому:

$$V = \pi L (r_2^2 - r_1^2) = \pi L b (t_2 - t_1). \quad (10)$$

Очевидно, что при описании процесса разложения газогидрата ключевую роль играет величина b , определяющая скорость продвижения фазового фронта и имеющая размерность коэффициента температуропроводности (k). Между величинами b и k имеется существенное различие. Если k является постоянной характеристикой среды (в нашем случае $k \approx 6 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{сек}$), то b зависит от мощности нагревателя и содержания газогидрата. Нетрудно видеть, что формулы (6)–(10) оказались взаимозависимыми. Это не позволяет оценить содержание газогидратов в осадке C_z только по экспериментальным термограммам.

Поскольку мы изучали искусственный образец, в котором содержание гидрата метана известно по условиям моделирования, $C_z = 0.022$ (рис. 1), то это позволяет оценить для данной серии экспериментов значение b по формуле (9): $b = 3.8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{сек}$. При увеличении мощности нагревателя параметр b будет увеличиваться, а при увеличении концентрации газогидратов — наоборот, уменьшаться. Очевидно, что в условиях нашего эксперимента (это, видимо, характерно и для измерений *in situ*) продвижение фронта разложения газогидрата происходило существенно медленнее, чем нагревание образца. Скорость нагревания образца составляла $\sim 0.06 \text{ мм}/\text{сек}$, а скорость движения фазового фронта — $\sim 0.015 \text{ мм}/\text{сек}$.

Таким образом, интерпретация двух термограмм (типа приведенных на рис. 1) позволяет не только однозначно судить о наличии или отсутствии газогидрата в образце, но и достаточно точно определить массу разложившегося за определенное время газогидрата в слое вокруг зонда. Примерное содержание газогидратов в осадках можно оценить, используя в расчетах значение $b \approx (4-5) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{сек}$.

Описанная методика интерпретации применима и к термограммам, записанным во втором эксперименте (рис. 2) [14].

Основные положения технологии геотермического метода обнаружения гидратсодержащих осадков. Описанные выше лабораторные эксперименты показали, что для выявления гидратсодержащих осадков в поддонных отложениях водоемов необходимо выполнить в одном пункте дна, как минимум, два измерения *in situ* теплопроводности с разной мощностью теплового источника ($Q_1 < Q_2$). Значение Q_1 должно быть подобрано так, чтобы дополнительный источник тепла не приводил к распаду газогидратов в конкретных условиях. При втором измерении мощность нагревателя должна быть увеличена настолько, чтобы надежно привести к плавлению газогидратов, рассеянных вблизи зонда. Выбор мощностей теплового источника определяется глубиной водоема и температурой донных осадков (чем глубже водоем и ниже температура, тем стабильнее газогидраты в донных осадках и больше тепла необходимо для их разложения).

Для выполнения измерений теплопроводности *in situ* можно использовать погружные многоканальные термозонды, обычно применяемые при изучении теплового потока через дно акваторий [7, 9]. Обычно такой термозонд имеет два измерительных канала: один измеряет значения температуры, а другой — значения теплопроводности в основном методом цилиндрического источника. При полном внедрении в осадки такой термозонд позволяет одновременно измерять теплопроводность на четырех глубинах.

При наличии погружного термозонда можно предложить такой порядок действий. После внедрения термозонда в поддонные осадки в течение 3-5 минут фиксируется восстановление его температуры. Затем включается маломощный нагреватель и в течение 10 мин записывается первая термограмма. После пятиминутной выстойки мощность нагревателя увеличивается и записывается в течение 10 минут вторая термограмма. Мощности нагревателей заранее рассчитываются с учетом глубины водоема и температуры осадков. Общее время эксперимента данным оборудованием составит, таким образом, 25-30 минут. В реальных морских условиях, особенно при наличии сильного дрейфа, довольно сложно осуществить такой длительный эксперимент.

Время эксперимента может быть сокращено почти в два раза, если термозонд несколько модифицировать, а именно сделать два канала для измерения теплопроводности. Такой термозонд позволяет выполнить одновременно измерения теплопроводности с разными по мощности нагревателями. Весь эксперимент займет не более 15 минут.

Более просто задача может быть решена при применении в ходе эксперимента *in situ* двух различных методов измерения теплопроводности. Истинную теплопроводность осадков можно оценить в результате интерпретации температурных аномалий (пики внедрения), возникающих при вхождении датчиков в осадки [15]. Амплитуда пиков внедрения обычно невелика (до 2-3°C), такое увеличение температуры не приведет к диссоциации газогидратов. После установления температуры производится измерение теплопроводности методом игольчатого зонда с применением мощного нагревателя.

Если осадки не содержат газогидратов, то при измерении теплопроводности *in situ* на каждой глубине мы получим с разными по мощности источниками одинаковые (или близкие) оценки теплопроводности. При наличии газогидратов в осадках и правильном подборе мощностей нагревателей будут получены различные значения расчетной теплопроводности. Под действием маломощного источника газогидраты не будут разлагаться, и измеренная теплопроводность осадков будет соответствовать истинной. Более мощный нагреватель вызовет разложение газогидратов вокруг зонда и заметное возрастание расчетной теплопроводности. Получение двух различных значений является очевидным признаком наличия рассеянных газогидратов в разрезе. При последующей совместной интерпретации записанных термограмм можно будет получить, как было показано выше, дополнительную информацию о содержании газогидратов в поддонных осадках.

Заключение. Выполненные эксперименты по моделированию гидратсодержащих образцов и измерению их теплопроводности методом цилиндрического зонда постоянной мощности, позволили существенно продвинуться в понимании физических процессов, которые происходят при формировании и диссоциации гидратов метана и сформулировать основные принципы геотермического метода поисков гидратсодержащих осадков посредством измерения *in situ* их теплопроводности цилиндрическими зондами разной мощности. Анализ результатов показал, что наличие двух термограмм, соответствующих разным состояниям (стабильному и нестабильному) газогидратов в образце, позволяют однозначно судить о наличии или отсутствии газогидратов в образце (или в поддонных осадках). По этим же данным можно получить и некоторую оценку концентрации газогидрата в среде.

Таким образом, обоснование геотермического метода обнаружения газогидратов в поддонных осадках в рамках выполненных лабораторных исследований можно считать завершенным. Важной задачей сейчас является разработка и изготовление термозонда, а также проведение полевых экспериментов для наработки необходимого опыта. Пока единственный пример случайного обнаружения скопления газогидратов геотермическим методом в осадках северо-западной части Черного моря описан в работе [9]. При постановке полевых

измерений необходимо учитывать, что искомый температурный сигнал может быть зафиксирован только в том случае, если частицы газогидрата содержатся в слое осадка непосредственно прилегающего к зонду. Это означает, что при проведении поисковых работ потребуется выполнение в одном пункте некоторого количества повторных измерений. При практической реализации метода могут возникнуть и другие проблемы. Очевидно, что геотермическую аномалию, свидетельствующую о наличии газогидратов в осадках, в дальнейшем целесообразно проверить, осуществив отбор осадков грунтовыми трубами.

Нелишне отметить, что рассмотренный метод может быть применен и для обнаружения газогидратов в горных породах, вскрытых скважинами. Для этого необходимо пробурить шпур в стенке скважины, внедрить туда цилиндрический зонд постоянной мощности и выполнить измерения теплопроводности пласта с разными нагревателями.

Благодарности. Работа поддержана грантом РФФИ № 08-05-00804-а и Интеграционным проектом СО РАН № 62 (2009-2011 гг.) «Фундаментальные вопросы физической химии газовых гидратов — исследования в интересах практического использования». Авторы благодарят А.Ю.Манакова и М.Е.Пермякова за предоставленные материалы и обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях / Истомин В.А., Якушев В.С. / — М.: Недра, 1992. — 236 с.
2. Соловьёв В.А. Глобальная оценка количества газа в субмаринных скоплениях газовых гидратов // Геология и геофизика. 2002. Т. 43, №7. — С. 648-661.
3. Кузьмин М.И., Калмычков Г.В., Дучков А.Д., Гелетий В.Ф., Гольмшток А.Я., Карабанов Е.Б., Хахаев Б.Н., Певзнер Л.А., Иошида Н., Бажин Н.М., Дядин Ю.А., Ларионов Э.Г., Манаков А.Ю., Мандельбаум М.М., Ващенко И.Ф. Гидраты метана в осадках озера Байкал // Геология рудных месторождений. 2000. Т. 42, №1. — С. 25-37.
4. Клеркс Я., Земская Т.И., Матвеева Т.В., Хлыстов О.М., Намсараев Б.Б., Дагурова О.П., Голобокова Л.П., Воробьева С.С., Погодаева Т.П., Гранин Н.Г., Калмычков Г.В., Пономарчук В.А., Шоджи Х., Мазуренко Л.Л., Каулио В.В., Соловьев В.А., Грачев М.А. Гидраты метана в поверхностном слое глубоководных осадков озера Байкал. // ДАН. 2003. 393(6).
5. Дучков А.Д. Газогидраты метана в осадках озера Байкал // Российский химический журнал. 2003. Т. XLVII, №3. — С. 91-100.
6. Von Herzen, R. and Maxwell A.E. The measurement of thermal conductivity of deep sea sediments by a needle probe method // Journal of Geophysical Research. 1959. V. 64, No.10. — P. 1557-1563.
7. Handbook of terrestrial heat flow commission / Edited by R. Haenel, L. Rybach and L. Stegena. — Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1988. — 500 p.
8. Голубев В.А. Свидетельства присутствия газогидратов в верхнем слое донных осадков озера Байкал: результаты измерений теплопроводности in situ // ДАН. 1998. Т. 358, №3. — С. 384-388.
9. Кутас Р.И., Кравчук О.П., Бевзюк М.И. Диагностика газогидратности придонного слоя осадков Черного моря по результатам измерения их теплопроводности in situ // Геофизический журнал. 2005. Т. 27, №2. — С. 238-244.
10. Гольмшток А.Я., Дучков А.Д., Рощина Н.А. О возможности обнаружения донных скоплений газовых гидратов геотермическим методом // Вопросы геофизики. Вып. 38. — СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2005. — С.130-147. - (Ученые записки СПбГУ; №438).
11. Дучков А.Д., Манаков А.Ю., Казанцев С.А., Пермяков М.Е., Огиенко А.Г. Экспериментальное моделирование и измерение теплопроводности пород, содержащих гидраты метана // ДАН. 2006. Т. 408, №5. — С. 656-659.
12. Дучков А.Д., Манаков А.Ю., Казанцев С.А., Пермяков М.Е., Огиенко А.Г. Измерение теплопроводности синтетических образцов донных осадков, содержащих гидраты метана // Физика Земли. 2009. №8. — С. 42-50.
13. Пермяков М.Е. Автореферат канд. дисс. на тему «Эффективная теплопроводность гидратосодержащих образцов по результатам лабораторных измерений при различных Р-Т-условиях». — Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2010. — 16 с.
14. Дучков А.Д., Истомин В.Е., Соколова Л.С. Геотермический метод оценки содержания газовых гидратов в донных осадках (по результатам лабораторных экспериментов) // ГЕО-Сибирь-2010. Т. 2. Недропользование. Горное дело. Новые направления и технологии поиска, разведки и разработки

месторождений полезных ископаемых. Часть 1: сб. матер. VI Междунар. Научн. Конгресса «ГЕО-Сибирь-2010», 19-29 апреля 2010 г. — Новосибирск: СГГА, 2010. — С. 91-96.

15. Tien-Chang Lee, Duchkov A.D. and Morozov S.G. Determination of thermal conductivity and formation temperature from cooling history of friction-heated probes // Geophys. Journal International (2003) 152. — P. 433-442.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ РАЗРАБОТКИ ГАЗ-ГАЗОГИДРАТНОГО ПЛАСТА ИЗ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ПРИ ПОНИЖЕНИИ ДАВЛЕНИЯ В УСЛОВИЯХ СОХРАННОСТИ ДВУХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ

Иванов Б.Д., Григорьев Ю.М.

(Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск)

DEFINITION OF TIME OF MINING GAS-GASHYDRATE STRATUM FROM MATERIAL BALANCE AT DEPRESSURIZATION IN CONSERVATION OF TWO-PHASE EQUILIBRIUM

Ivanov B.D., Grigor'ev Yu.M.

(M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk)

In work results of calculations of time of mining of gas-gashydrate stratum are presented by a method of material balance in conservation of phase equilibrium gas-gashydrate. Final sizes are compared to values of the numerical method, obtained in [4]. Also final values of results of mining of gas-gashydrate stratum are resulted by the given desorption method.

В связи с обнаружением обширных газогидратных зон на дне морей и океанов, на побережье и в шельфовой зоне материков [1], а также поднятием кристаллов газового гидрата метана со дна озера Байкал [2] возникает вопрос о практической значимости этих ресурсов для человечества. Современные оценки ресурсов природного газа в газогидратном состоянии дают порядка $1.5 \cdot 10^{16} \text{ м}^3$ [3]. Это говорит о том, что залежи природных газовых гидратов потенциально могут стать значительным источником углеводородного сырья. В связи с таким широким распространением газовых гидратов в природе необходимо исследовать вопросы разработки газогидратных залежей. Методы разработки таких залежей можно разделить на тепловые (разложение гидратов при нагревании), депрессионные (понижение давления ниже давления диссоциации газогидратов при данной температуре среды, что также вызывает диссоциацию газогидратов) и физико-химические (вещества, изменяющие химический потенциал молекул воды в растворе, что вызывает сдвиг фазового равновесия, который может привести к диссоциации газовых гидратов). Таким образом, все известные методы разработки газогидратных залежей основаны на разрушении газовых гидратов с последующим извлечением из них газа. Однако при разложении 1 кг чистого гидрата метана выделяется 0,872 кг жидкой воды, что может затруднить процесс разработки газогидратных залежей. Поэтому представляет интерес безводная разработка газогидратной залежи, при которой не происходит выделения жидкой воды. Такая разработка может быть, если только кристалл газового гидрата не разрушается или водонасыщенность пласта не превышает порогового значения. Это возможно при процессе десорбции газа из газового гидрата в условиях сохранения фазового равновесия, при котором кристалл газового гидрата не разрушается. Кроме того, ввиду того, что теплоотражающая способность метана в 21 раз

выше углекислого газа, то при разрушении кристаллов газовых гидратов и попадании метана в атмосферу Земли «парниковый эффект» будет ярко выражен, что грозит всем нам глобальным потеплением. Поэтому десорбционный метод извлечения газа особенно ценен с экологической точки зрения.

Математическая модель такого метода разработки газ-газогидратного пласта рассмотрена в работе [4]. В ней время разработки газ-газогидратного пласта для плоского кругового случая определялось разностным методом при снижении давления в условиях сохранности двухфазного равновесия газ-газогидрат с учетом десорбции газа из гидрата. В настоящей работе время разработки газ-газогидратного пласта определялось методом материального баланса. Так как в нашем случае добыча газа проводилась при постоянном дебите, приведенном к атмосферному давлению, $q = 0,6 \text{ м}^3/\text{с}$, то определить время разработки можно следующим образом.

Пусть m — пористость, β — гидратонасыщенность пласта, $\rho_{A,B}^g$ — плотность газа при давлении и пластовой температуре P_A, T_A и P_B, T_B , соответственно; ρ_{atm} — плотность газа при атмосферном давлении и пластовой температуре T_B в конце разработки; V_{st} — объём пласта, $M_{доб}$ — общая масса добытого газа. Она складывается из 2-х частей: газа, добытого из свободной газовой фазы и газа, полученного за счет десорбции из газового гидрата в условиях сохранности равновесия газ-газогидрат. Это делается для того, чтобы газогидрат не разлагался. В результате диссоциации газогидрата выделяется много воды, что очень осложняет дальнейшую разработку газ-газогидратного пласта. Общую массу добытого газа определяем как разницу между содержанием газа в пласте (сумма газа в свободном состоянии $M_A^{своб}$ и газа в сорбированном состоянии в газовом гидрате M_{gA}^h) в термодинамическом состоянии $A (P_A, T_A)$ — его начальное состояние и в состоянии $B (P_B, T_B)$ — конечное термодинамическое состояние пласта: $M_{доб} = M_A - M_B$. Масса свободного газа в пласте в

состоянии A или B равна $M_{A,B}^{своб} = \rho_{A,B}^g m(1-\beta)V_{st}$. Плотность свободного газа — $\rho_{A,B}^g = \gamma \frac{P_{A,B}}{T_{A,B}}$,

γ — постоянная. $M_{gA,B}^h = m\beta V_{st} \rho_{gA,B}^h$, $\rho_{gA,B}^h = \alpha \theta_{A,B}$. Газ — метан считаем идеальным.

$M_{A,B} = (\rho_{A,B}^g (1-\beta) + \beta \rho_{gA,B}^h) m V_{st}$. Здесь масса газа в газогидрате равна плотности газа в гидрате [4], умноженной на объём гидрата в пласте, $\theta_{A,B} = \theta_{1A,B} + 3\theta_{2A,B}$ — суммарное число заполнения полостей решетки газового гидрата в состоянии A и B , α — постоянная;

$\theta_{jA,B} = \frac{C_j^{A,B} P_{A,B}}{1 + C_j^{A,B} P_{A,B}}$ ($j=1, 2$) — число заполнения полости типа j : малой (=1) или большой

(=2); $C_j^{A,B} = \exp(a_j - b_j T_{A,B})$ — константа Ленгмюра в термодинамическом состоянии пласта A и B , где a_j и b_j — постоянные, соответствующие малой или большой полости решетки газового гидрата.

Рассматривается круговой плоскопараллельный пласт радиусом 500 м и толщиной 10 м. Гидратонасыщенность пласта равна β , газонасыщенность — $(1-\beta)$, т.к. сохраняется 2-х фазное равновесие: газ-газогидрат. P_A и T_A равны 10,7 МПа и 278 К, соответственно; $m = 0,3$; $\alpha = 30,738 \text{ кг}/\text{м}^3$; гидратонасыщенность равнялась 0,2; 0,4; 0,6.

Таблица 1

Результаты вычисления времени разработки газ-газогидратного пласта методом материального баланса

$\beta = 0,2$

$M^{своб}_{A^*}$, кг	$M^h_{gA^*}$, кг	M_{A^*} , кг	$M^{своб}_{B^*}$, кг	$M^h_{gB^*}$, кг	M_{B^*} , кг
139 989 284	55 041 096	1,950E+08	60 768 588	51 667 403	112 435 991
$M_{доб}$, кг	q_M , кг/с	t , сутки	t , сутки; разностным методом[1]		Погрешность
82 594 389	0,4224039	2263	2364		4,27%

$\beta = 0,4$

$M^{своб}_{A^*}$, кг	$M^h_{gA^*}$, кг	M_{A^*} , кг	$M^{своб}_{B^*}$, кг	$M^h_{gB^*}$, кг	M_{B^*} , кг
104 991 963	110 082 193	2,151E+08	45 576 441	103 334 806	148 911 247
$M_{доб}$, кг	q_M , кг /с	t , сутки	t , сутки; разностным методом[1]		Погрешность
66 162 909	0,4224039	1813	1922		5,68%

$\beta = 0,6$

$M^{своб}_{A^*}$, кг	$M^h_{gA^*}$, кг	M_{A^*} , кг	$M^{своб}_{B^*}$, кг	$M^h_{gB^*}$, кг	M_{B^*} , кг
69 994 642	165 123 289	2,351E+08	30 384 294	155 002 209	185 386 503
$M_{доб}$, кг	q_M , кг /с	t , сутки	t , сутки; разностным методом[1]		Погрешность
49 731 429	0,4224039	1363	1473		7,49%

Значения параметров конечного состояния пласта В (конец разработки) принимались из данных, полученных численным методом [4], и приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения параметров конечного состояния В пласта, полученные численным методом

Параметры	$\beta = 0,2$	$\beta = 0,4$	$\beta = 0,6$
P_B , МПа	4,64	4,55	4,3
T_B , К	277,72	277,47	277,25

Более подробные сведения о моделях, методах их решений и значений данных и полученных результатов см. в [4].

Полученные параметры разработки газ-газогидратного пласта [4, 5, 6] для гидратонасыщенности $\beta = 0,2; 0,4; 0,6$ приведены на рис. 1 и рис. 2. Здесь δ_h — коэффициент относительной доли десорбированного газа из газового гидрата в общей добыче газа; η — коэффициент относительной газоотдачи газ-газогидратного пласта; φ — коэффициент относительной доли десорбированного газа к газу, первоначально содержащемуся в кристалле газового гидрата (коэффициент десорбционной газоотдачи кристалла газового гидрата). Понижение газоотдачи η (см. рис. 1) с увеличением гидратонасыщенности происходит в связи с уменьшением количества свободного газа в пласте, а он составляет основную массу добытого газа. Поэтому также увеличение доли десорбированного газа δ_h в общей добыче происходит не только за счет десорбции газа, но и за счет уменьшения массы свободного газа в общей добыче. Из рис. 2 видно, что относительное количество десорбированного газа из кристаллов газовых гидратов мало, порядка 6%.

Из табл. 1 видно, что погрешности в отличии времени разработки газ-газогидратной за-

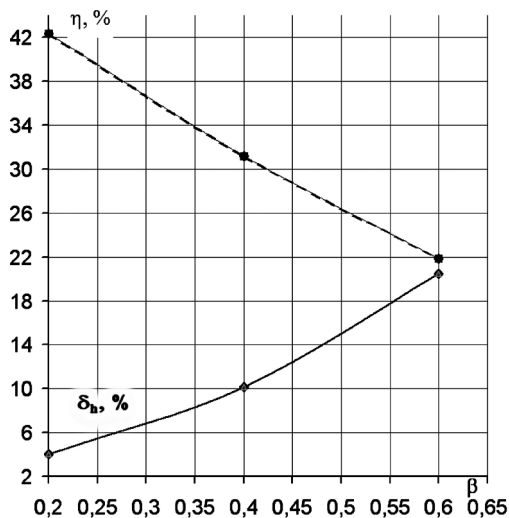


Рис. 1. Газоотдача пласта и доля десорбированного газа.

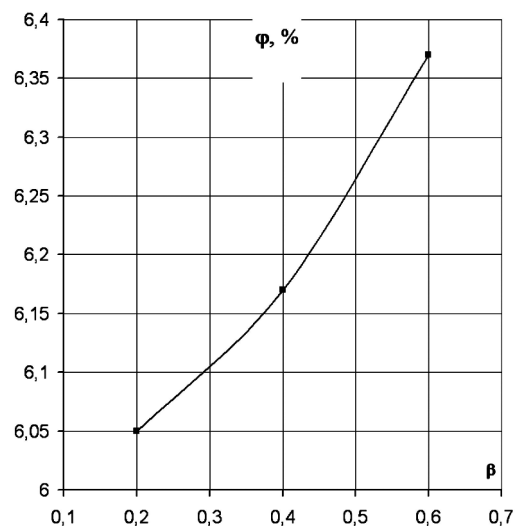


Рис. 2. Десорбционная газоотдача газогидрата.

лежи между балансовым и численным методами невелики: от 4,3% при $\beta = 0,2$ до 7,5% при $\beta = 0,6$, что говорит о хорошей аппроксимации разностного метода.

Как видно из рис. 3, зависимость времени разработки газ-газогидратного пласта при 2-х фазном равновесии от гидратонасыщенности линейная, что следует из пропорциональности массы свободного газа от газонасыщенности пласта и сравниваются результаты численного и балансового методов.

На рис. 4 показано понижение температуры газ-газогидратного пласта при десорбции

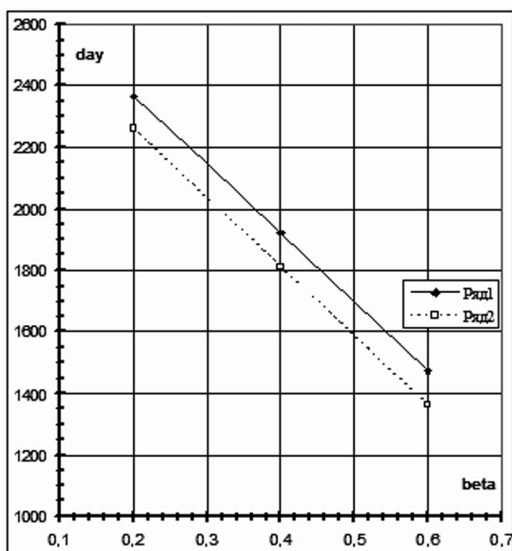


Рис. 3. Зависимость времени разработки газ-газогидратного пласта при 2-х фазном равновесии от гидратонасыщенности: ряд 1 — результаты численного метода; ряд 2 — результаты балансового метода.

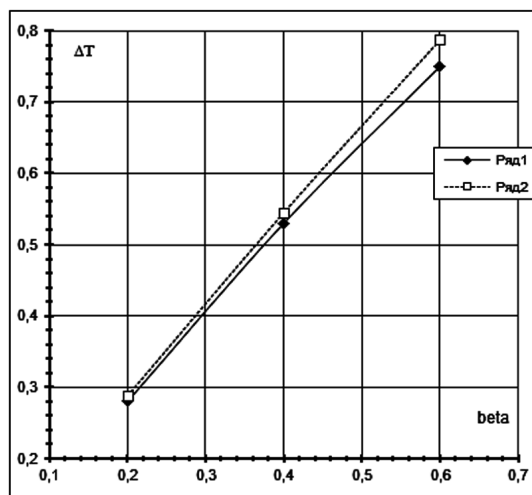


Рис. 4. Зависимость понижения температуры пласта из-за десорбции газа из газогидрата от гидратонасыщенности: ряд 1 — результаты численного метода, ряд 2 — результаты балансового метода.

газа из кристалла газового гидрата в зависимости от гидратонасыщенности пласта, рассчитанные численным и балансовым методами. Графики получились почти линейными ввиду малости понижения температуры, однако, при больших гидратонасыщенностях начинает сказываться малая нелинейность по температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marine science Atlas of Beaufort Sea / Geol. Surv. of Canada, 1987.
2. Егоров А.В., Черняев Е.С., Рожков А.Н., Римский-Корсаков Н.А. Газогидратные холмы на дне Байкала//www.ocean.ru/content/view/810/41/.
3. Makogon, Y.F. Natural gas-hydrates - a potential energy source for the 21st Century / Y.F. Makogon, S.A. Holditch and T.Y. Makogon // J. Petrol. Sci. and Eng. 2007. V. 56, № 1-3. — P. 146-164.
4. Ларионов, В.Р. Перспективы практического использования газовых гидратов в горном деле / В.Р. Ларионов, С.М. Федосеев, Б.Д. Иванов. — Якутск, 1993. — 226 с.
5. Иванов Б.Д. Математическое моделирование безводной добычи газа из газ-газогидратного пласта / Б.Д. Иванов // Вестн. Самар. гос. ун-та. Естественнонауч. серия. Математическое моделирование. 2008. №3(62). — С. 298-305.
6. Иванов Б.Д. Разработка газ-газогидратного пласта десорбционным методом при сохранении двухфазного и трехфазного равновесий / Б.Д. Иванов // Вестник Сиб. гос. аэрокосм. ун-та. Красноярск, 2009. №2 (23). — С. 115-118.

ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ ГЕЛИЙ—МЕТАН—ВОДА

Ильдяков А.В., Манаков А.Ю.

(Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск)

GAS HYDRATES FORMATION IN THE HELIUM-METHANE-WATER SYSTEM

Ildyakov A.V., Manakov A.Yu.

(Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, Novosibirsk)

Equilibrium conditions for gas hydrates formed by methane+helium mixtures with helium concentrations 31.9, 63.9 and 74.6 mol.% have been studied at pressures up to 160 bar. The data obtained show that in the studied range of pressures and helium concentrations helium hardly contributes to the stability of the gas hydrate formed. The shift of equilibrium conditions to lower temperatures and higher pressures is caused by dilution of methane in the gas phase and, consequently, the decrease in the chemical potential of methane in the gas phase.

1. Введение. Газовые гидраты — соединения включения, в которых структура хозяина составлена из связанных водородными связями молекул воды и содержит полости молекулярного размера. Молекулы гостя занимают эти полости, в качестве гостей как правило выступают газы или легколетучие жидкости [1]. При сравнительно низких давлениях самыми распространёнными являются три структурных типа газовых гидратов: кубические структуры I и II, и структура H (или гексагональная структура III) [1-4]. Исследования газовых гидратов очень актуальны благодаря: (1) значительным запасам газовых гидратов в земной коре; (2) необходимости предотвращения образования гидрата в процессе добычи нефти и газа; (3) возможности хранения и транспортировки природного газа в виде газовых гидратов и (4) разделения газовых смесей через образование гидрата [1, 3-9].

Разделение газовых смесей с использованием гидратообразования основано на различиях в стабильности газовых гидратов, образованных различными гидратообразователями.

Гидратная фаза обогащена компонентом, формирующим более устойчивый гидрат (см., например, [10-15]). Известно, что гелий, водород и неон не формируют газовые гидраты при относительно низком давлении (несколько сотен бар). Благодаря этому использование газовых гидратов является перспективным методом для обогащения газовых смесей этими легкими газами, в частности для концентрирования гелия в природном газе. Развитие методов разделения газовых смесей с использованием гидратообразования требует данных о фазовых диаграммах систем газовая смесь — вода. Для гидратообразующих систем с участием водорода накоплен относительно большой объем информации, например [10, 16-24]. В то же время, относительно систем с гелием информация весьма ограничена [25-29]. В ссылках [26, 27] гидраты гелия были изучены при очень высоких давлениях. В работе [29] выполнялись только расчеты, эксперимент не выполнялся. Недостаточная экспериментальная информация относительно роли гелия в формировании газового гидрата в практически интересном диапазоне давлений стимулировала наш интерес для этой работы. В данной работе мы описываем наши данные по условиям равновесия для газовых гидратов, образованных смесью метана и гелия, и информацию относительно концентрации гелия в этих гидратах.

2. Материалы и методы. Кривые разложения гидрата были изучены с использованием аппаратуры и экспериментальных методик, описанных в [30]. Максимальная возможная ошибка измерения давления $\pm 0.5\%$ измеренной величины, и максимальная возможная ошибка измерения температуры $\pm 0.2^\circ\text{C}$. В типичном эксперименте рабочая камера заполнялась водой на 50% объема. Газовый объем продувался гелий-метановой смесью, и затем устанавливалось начальное давление для данного эксперимента. Ход гидратообразования контролировался по падению давления. Продолжительность роста гидрата и начальная температура эксперимента были выбраны методом проб и ошибок, чтобы гарантировать, что поглощение метана в ходе образования гидрата вызовет $< 2\%$ изменение в составе газовой смеси (предполагается, что образуется гидрат чистого метана). Чтобы это проверить, мы выполнили несколько экспериментов, в которых мы произвели повторную продувку ячейки той же самой метан-гелиевой смесью перед стадией нагрева (т.е. исходной газовой смесью продувался газовый объем над уже образовавшимся гидратом). Никакого видимого смещения точек равновесия не наблюдалось, следовательно, изменение состава газовой фазы в ходе образования гидрата не влияет на полученные данные. После образования гидрата, вся ячейка нагревалась со скоростью $2-5^\circ\text{C}$ в час. Фиксируемая в эксперименте температура разложения гидрата не зависела от скорости нагрева. Записывалась P-T диаграмма; начало разложения гидрата регистрировалось как излом на кривой. Типичная кривая разложения гидрата показана на рис. 1.

Точка 1 на рис. 1 соответствует началу разложения гидрата; точка 2 соответствует окончанию разложения гидрата. Интервалы 2-3 и 5-1 соответствуют тепловому расширению газа в ячейке; интервал 4-5 соответствует плавлению льда и образованию гидрата. Пунктирная линия, отмеченная как “кривая равновесия” является кривой равновесия гидрата для смеси с содержанием гелия 63.9 мол.%. Немаркированные пунктирные линии выходящие из точки 1 являются линейными продолжениями интервалов 5-1 и 2-1, соответственно. Мы использовали дистиллированную воду, метан и гелий с чистотой 99.99%. Состав смеси при приготовлении контролировался по давлениям компонентов, точный составы смеси определялся газовой хроматографией. Хроматографический анализ газа был выполнен на хроматографе Цвет-100М, в качестве детектора использовался катарометр. Хроматографическая колонка была длиной 3 м с внутренним диаметром 3 мм. В качестве неподвижной фазы использовались молекулярные сита СаА. Температура колонки $25-30^\circ\text{C}$, скорость пото-

ка газа носителя (аргон) $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Относительная погрешность определения состава газа составляла около 1%.

Определение содержания гелия в смеси газового гидрата (образованного смесью гелия и метана) + лед выполнялось с использованием следующей процедуры. Использовался автоклав, оборудованный датчиками давления и температуры. Условия эксперимента и экспериментальная процедура были подобраны методом проб и ошибок. Образцы мелкодисперсного льда были приготовлены распылением воды в жидкий азот. 130–160 г приготовленного таким образом льда загружались в охлажденную экспериментальную ячейку, остаточный объем продувался гелием. После этого, ячейка заполнялась гелием и метаном; начальный состав смеси устанавливали по давлениям компонентов. Количество газовой смеси в ячейке во всех случаях было в 2–20 раз меньше чем количество газа, необходимого для 100%-ого преобразования льда в гидрат. Ячейка помещалась в жидкостный термостат с температурой -0.5°C и выдерживалась в течение нескольких часов до стабилизации давления (давление падало практически до равновесного значения). При этих условиях быстрое уменьшение давления газа, вызванное образованием гидрата, происходило спустя 5–20 минут после начала эксперимента. Ход гидратообразования контролировался по падению давления. После стабилизации давления, температура термостата поднималась до $+0.5^\circ\text{C}$ и выдерживалась в течение 15–20 минут, никаких изменений давления за этот период не произошло. После этого, газ отбирался из ячейки для хроматографического анализа (далее образец *S1*). Далее температуру снижали до -10°C ; давление газа сбрасывали до атмосферного. После этого в течении 10–15 секунд ячейка три раза продувалась чистым метаном (по 10 бар) чтобы удалить гелий; каждый раз давление газ сбрасывалось до атмосферного. Хотя температура и давление в аппарате были вне области стабильности гидрата, мы не наблюдали существенного разложения гидрата на данном этапе. Мы предполагаем, что когда образец выдерживался при $+0.5^\circ\text{C}$ на поверхности частиц гидрата, образовывался тонкий слой жидкой воды. После снижения температуры до -10°C этот слой застыл и обеспечил самоконсервацию гидрата. Отсутствие стадий « $+0.5^\circ\text{C}$ » и « -10°C » приводило почти к полному разложению газового гидрата во время продувки ячейки. После продувки метаном ячейка нагревалась до $+15^\circ\text{C}$. Находящийся в ячейке гидрат разлагается; увеличение давления, вызванного разложением гидрата, было приблизительно равно падению давления, вызванного образованием гидрата. Газ, выделившийся в ходе разложения гидрата, отбирался для хроматографического анализа (далее образец *S2*, это — смесь газа, находившегося в гидрате, газа, растворенного в воде и метана, оставшегося в аппарате). Состав этого газа определялся методом газовой хроматографии. Параллельно, содержание гелия в образце *S2* вычислялось исходя из предположения, что гелий растворяется только во льду, но не в гидрате. Количество газового гидрата, сформированного в аппарате, было вычислено по известным значениям объема ячейки, массы ледяного порошка и давлений в начале и в конце гидратообразования. Все эти данные представлены в таблице 1.

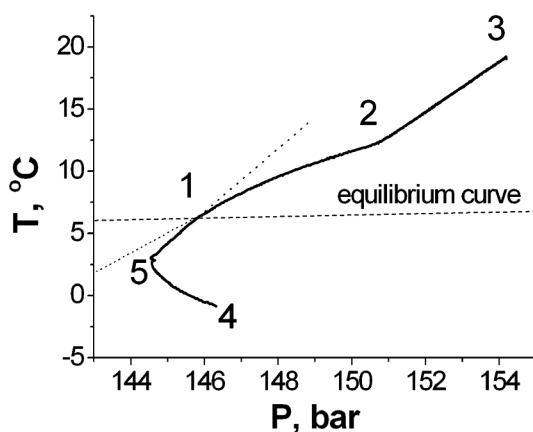


Рис. 1. Типичная экспериментальная кривая (эксперимент с содержанием гелия в газовой смеси 63.9 мол.%).

Результаты экспериментов по определению содержания гелия в гидрате, образованном из гелий-метановой смеси

№	m_n , г	m_l , г	C_{init} , мол.%	P_{start} , бар	C_{S1} , мол.%	P_{end} , бар	$C_{S2, расчет}$, мол.%	$C_{S2, измерение}$, мол.%
1	12.9	132.1	54.2	79.2	64.9	70.8	1.92	2.00
2	13.4	121.6	53.5	80.0	62.8	71.1	1.65	2.16
3	15.0	132.0	53.1	80.5	62.5	70.6	1.59	1.83
4	18.7	121.3	53.2	82.9	65.9	70.6	1.25	0.99
5	22.5	135.5	44.4	74.6	59.5	60.3	0.90	1.98
6	28.1	101.9	43.9	84.4	62.2	66.2	0.63	0.92
7	31.0	111.0	36.8	73.4	61.4	64.0	0.50	0.83
8	53.0	97.0	24.2	80.0	47.5	48.1	0.18	1.92
9	66.0	84.0	17.8	80.5	40.1	41.7	0.09	0.83
10	67.1	92.9	14.5	78.5	32.8	38.3	0.07	0.14

В этой таблице: начальный газ — газ перед образованием гидрата; образцы $S1$ — газовая смесь в равновесии с газовым гидратом; образцы $S2$ — газовая смесь после разложения газового гидрата (смесь газа, связанного в гидрате, газа, растворенного в воде и метана, оставшегося в аппарате). m_n — масса H_2O в фазе гидрата, m_l — масса H_2O в ледяной фазе, C_{init} — содержание He в исходной газовой смеси, P_{start} — давление в начале эксперимента, C_{S1} — содержание He в образцах $S1$, P_{end} — давление в конце эксперимента, $C_{S2, расчет}$ — вычисленное содержание He в образцах $S2$, $C_{S2, измерение}$ — измеренное содержание He в образцах $S2$. Мы использовали рассчитанные по методу [31] сжимаемости для газовых смесей. Растворимость гелия в остаточном льду была определена по литературным данным, данные относительно растворимости гелия во льду обсуждаются далее. Содержание гелия в образцах $S2$ было получено делением молярного количества растворенного гелия к суммарному молярному количеству газов (смесь газа, связанного в гидрат, газа, растворенного в воде и метана, оставшегося в экспериментальной ячейке).

3. Результаты и обсуждение. Наши данные относительно условий равновесия газового гидрата, образованного водой и метан-гелиевыми смесями с различными концентрациями показаны в таблице 2 как коэффициенты аппроксимационных уравнений.

В таблице 2 C_{He} — концентрация гелия в газовой смеси, P — интервал давлений, в котором были получены экспериментальные данные, N — число экспериментальных точек. Среднеквадратичные ошибки SD , данные в табл. 2, характеризуют рассеивание экспериментально измеренных температур разложения гидрата вокруг аппроксимационной кривой для данного набора экспериментальных точек. Эта величина характеризует суммарное влияние всех источников случайных ошибок на результат измерения. Экспериментальные точки и аппроксимационные кривые показаны на рис. 2.

Сравнение наших данных с результатами работы [25] сделано на рис. 2-4. Во всех случаях различие между нашими и литературными данными не превышало ошибку эксперимента. На рис. 2 и 3 наши данные непосредственно наложены на соответствующие наборы данных из работы [25].

Типичная P—T кривая разложения гидрата показана на рис. 1. Кратко рассмотрим некоторые особенности формы этой экспериментальной кривой. В нашем случае только точки перегиба кривых (точка «1» на рис. 1) соответствовали равновесным условиям разложения гидрата, в то время как соответствующая разложению гидрата кривая «1-2» идет выше равновесной кривой. Мы объясняем эту особенность эффектом, описанным в работе [32].

Коэффициенты уравнения $T(^{\circ}\text{C}) = A' + B' \ln P$ (бар), аппроксимирующего наши экспериментальные данные

C_{He} , мол.% He	Интервал P (бар)	A'	B'	SD	N
31.9	36-98	-34.38	9.34	0.3	10
63.9	77-160	-39.81	9.24	0.3	19
76.4	115-155	-43.58	9.17	0.2	13

Этот эффект наблюдается при недостаточно эффективной массопередаче в реакционном сосуде. В этом случае разложение гидрата метана находящегося под слоем воды на который действует давление газовой смеси приводит к формированию обогащенных метаном пузырей на поверхности гидрата. Соответственно, фиксируемая в эксперименте температура разложения гидрата соответствует составу газа в пузырьках и заметно превышает равновесную. Наиболее вероятно, что образование гидрата в аппарате, используемом в наших экспериментах, приводило к формированию гидрата в объеме воды. Он останавливал вращение якорька магнитной мешалки, что и приводило к рассмотренной выше ситуации.

На рис. 4 представлено более детальное сравнение наших данных и данных [25]. Реакция образования гидрата метана может быть записана как:



Здесь n — гидратное число. Константа равновесия из реакции (1) записывается уравнением:

$$\ln(\gamma(\text{CH}_4)_g P(\text{CH}_4)_g a(\text{H}_2\text{O})_1^n) = \Delta G/RT. \quad (2)$$

Здесь ΔG — изменение энергии Гиббса в реакции (1), $P(\text{CH}_4)_g$ — парциальное давление метана, $\gamma(\text{CH}_4)_g$ — коэффициент летучести метана в газовой фазе, $a(\text{H}_2\text{O})_1$ — активность воды в водной фазе. Все величины соответствуют определенной температуре и давлению. Следует отметить, что $P(\text{CH}_4) = (1-x)P$, где x — мольная доля гелия в газовой смеси, P — дав-

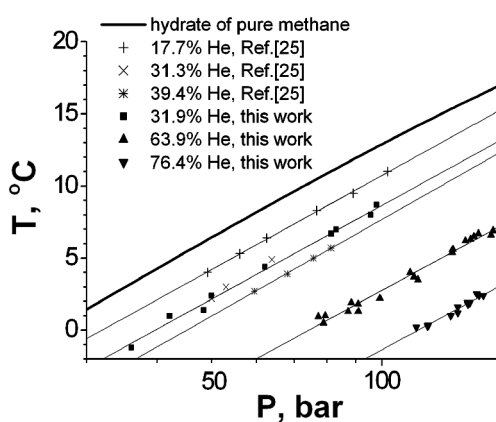


Рис. 2. Равновесные условия гидратообразования для гидратов, образованных гелий-метановыми смесями с различными концентрациями компонентов.

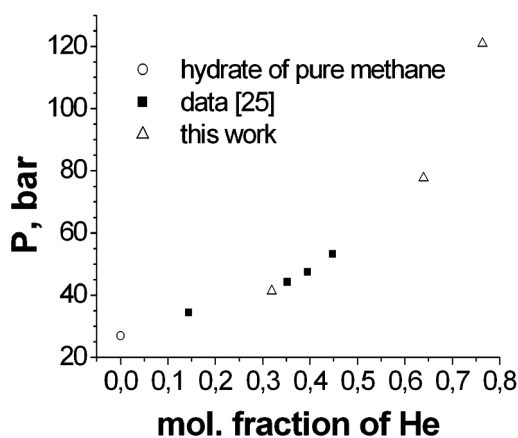


Рис. 3. Равновесная изотерма гидратообразования гелий-метановой смеси при 0.4°C . Наши данные сравниваются с результатами работы [25].

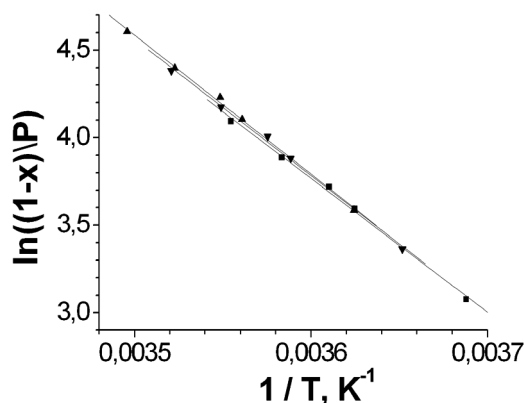


Рис. 4. График $1/T - \ln(P(1-x))$ для наших экспериментальных данных и данных работы [25]. Квадратики — $P = 60$ бар, перевернутые треугольники — $P = 80$ бар, треугольники — $P = 100$ бар.

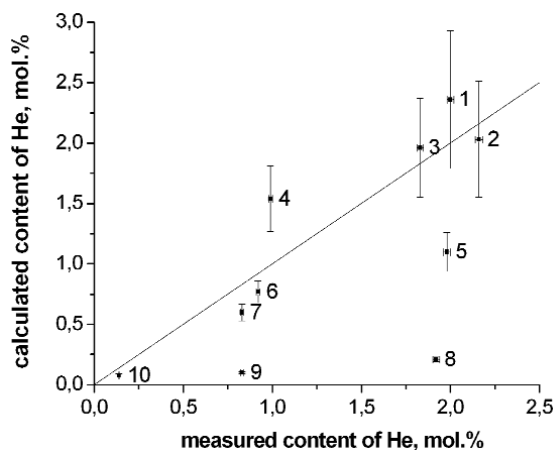


Рис. 5. Сравнение рассчитанных и наблюдавшихся экспериментально содержаний гелия в образцах $S2$. Сплошная линия соответствует равенству рассчитанных и измеренных концентраций.

ление газовой смеси. Легко показать, что если $a(H_2O)_1$ — константа (мы работаем с чистой водой; влияние растворенных газов на активность воды незначительно), тогда:

$$\ln(\gamma(CH_4)_g P(1-x)) = A + B/T. \quad (3)$$

Здесь A и B — константы, T — температура. Константа A зависит от энтропии образования гидрата, B — от энтальпии образования гидрата (см., например [24]). Очевидно, что линейная зависимость $\ln(P(1-x))$ от $1/T$ будет выполняться в широком диапазоне концентраций газовой смеси в случае, если другие (не метан) компоненты газовой смеси не будут принимать участие в образовании гидрата или будут иметь нулевое влияние на его стабильность. Величины $\gamma(CH_4)_g$ должны мало изменяться в рассматриваемом диапазоне давлений, температур и концентраций газовых смесей. На рис. 4 наши экспериментальные данные представлены в координатах $1/T - \ln(P(1-x))$ вместе с данными работы [25].

Можно видеть, что существенные отклонения от линейности отсутствуют. Это указывает на хорошее согласие между доступными наборами данных. Можно заключить, что характер влияния гелия на образование гидрата не изменяется в пределах широкого диапазона концентраций гелия в газовой смеси, то есть гелий — инертный разбавитель гидратообразующего газа. Такое же заключение было сделано в предыдущей работе [25], однако наши результаты охватывают значительно более широкий диапазон концентраций гелия.

Данные о растворимости гелия во льду lh при температурах немного ниже 0°C необходимы для вычислений содержания гелия в образцах $S2$. Доступные экспериментальные данные представлены в [33-37], числовые данные суммированы в табл. 3.

Все данные относительно растворимости He во льду lh могут быть интерполированы линейным уравнением $S(\text{см}^3(0^\circ\text{C}, 1,0133 \text{ бар}) \text{ в } 1 \text{ г льда}) = k \cdot P(\text{бар})$, где $k = 0,0116(7) \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{бар})$. Растворимость здесь оказывается на 20-30% выше по сравнению с растворимостью He в жидкой воде при тех же самых давлениях. Расчет содержания He в образцах $S2$ был описан в экспериментальной части. В вычислениях мы предположили, что гелий нерастворим в гидрате. Экспериментально полученные результаты представлены на рис. 5.

Доступные численные данные по растворимости гелия во льду Ih при температурах около 0°C

P , бар	T , $^\circ\text{C}$	Раств-ть $He^a)$	Ссылка	Комментарий
125	-25	2.18	[33]	
190	-1	2.04	[34]	Растворимость экстраполирована из низкотемпературных данных
392.2	-3.1	4.52	[35]	В работе [35] растворимость была рассчитана из данных температурных измерений
588.3	-4.9	6.78	[35]	
784.3	-6.7	9.04	[35]	
0.6	-1	0.03	[36]	Растворимость экстраполирована из низкотемпературных данных
70	-6	0.23	[37]	

a) растворимость He во льду Ih дана в см^3 (0°C , 1.0133 бар) на 1 г льда

В большинстве случаев экспериментально определенные содержания гелия были немного выше, чем расчетные величины. Эксперименты 5, 8 и 9 показывают существенное различие между расчетом и экспериментом. В экспериментах 8 и 9 экспериментально определенное содержание гелия на порядок выше расчетной величины, хотя в этих экспериментах использовались смеси газов с наименьшим содержанием гелия. В случае, если бы гелий был включен в структуру гидрата, равновесное содержание гелия в фазе гидрата увеличивалось бы с увеличением содержания гелия в газовой фазе (по крайней мере, в случаях, если заполнение полостей в гидрате не претерпело существенных изменений, существенных искажений решетки гидрата не происходит). В нашем случае оба условия выполнены. Прежде всего, наши эксперименты проводились в диапазоне давлений 35–70 бар, никакое существенное сжатие решетки гидрата в этом интервале давлений произойти не может. Заметные изменения занятости полостей гидрата молекулами метана в этом диапазоне давлений также не происходят [38, 39]. В то же время, количество образовавшегося в опытах газового гидрата было максимально именно в экспериментах 8 и 9. Мы считаем, что избыток гелия был захвачен твердым гидратом в виде пузырьков гелий-метановой смеси. В прочих экспериментах расчетное содержание гелия в образцах $S2$ близко к полученному в экспериментах. Рассеивание точек немного превышает вычисленный доверительный интервал и, вероятно, вызвано неучтенными систематическими ошибками в экспериментах. Таким образом, наши эксперименты по определению содержания гелия в гидрате полученном из гелий-метановой смеси подтверждает, что гелий выступает в роли инертного разбавителя газа-гидратообразователя. Растворимость гелия в газовом гидрате не превышает растворимость гелия во льду или, вероятнее всего, растворение гелия в газовом гидрате не происходит вовсе.

4. Выводы. Исследованы равновесные условия гидратообразования для газовых гидратов, образованных смесями метана и гелия с концентрацией гелия до 76 мол.%. Показано, что в пределах всего изученного диапазона концентраций, гелий играет роль инертного разбавителя, уменьшающего равновесную температуру (или, соответственно, увеличивающего равновесное давление) гидратообразования из-за уменьшения химической активности метана в газовой смеси. Наши данные показывают, что гидратообразование может использоваться для обогащения газовой смеси гелием.

5. Благодарности. Работа была поддержана грантом Президиума РАН (Проект 7, программа 7).

ЛИТЕРАТУРА

1. E.D. Sloan, C.A. Koh, Clathrate hydrates of natural gases, 3d ed., CRC Press, Boca Rator — London — New-York 2008.
2. Y.A. Dyadin, K.A. Udachin, Russ. Journal of Structural Chemistry 1987, 28(3), 394.
3. C.A. Koh, Chem. Soc. Rev. 2002, 31(3), 157.
4. E.D. Sloan, Nature 2003, 426(6964), 353.
5. A.V. Milkov, Earth-Sci. Rev. 2004, 66(3—4), 183.
6. Y.F. Makogon, Hydrates of hydrocarbons, Penn Well Publ. Comp., Tulsa, Oklahoma 1997.
7. S. Thomas, R.A. Dawe, Energy 2003, 28(14), 1461.
8. S. Watanabe, S. Takahashi, H. Mizubayashi, S. Murata, H. Murakami, in Proc. of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), Vancouver, Canada, July 6—10 2008.
9. T. Nogami, N. Oya, H. Ishida, H. Matsumoto, in Proc. of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), Vancouver, Canada, July 6—10 2008.
10. R. Kumar, H. Wu, P. Englezos, Fluid Phase Equilib. 2006, 244, 167.
11. V.M. Vorotyntsev, V.M. Malyshev, G.M. Mochalov, P.G. Taraburov, Theor. Found. Chem. Eng. 2001, 35(2), 119.
12. T. Nagata, H. Tajima, A. Yamasaki, F. Kiyono, Y. Abe, Sep. Purif. Technol. 2009, 64(3), 351.
13. P. Englezos, Ind.Eng.Chem.Res. 1993, 32, 1251.
14. K.K. Ostergaard, B. Tohidi, A. Danesh, R.W. Burgass, A.C. Todd, T. Baxter, Gas hydrates: challenges for the future, Ann.N.Y.Acad.Sci. 2000, 912, 832.
15. Y. Kamata, H. Oyama, W. Shimada, T. Ebinuma, S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao, H. Narita, , Jpn.J.Appl.Phys. 2004, 43, 362.
16. Q. Zhang, G.-J. Chen, Q. Huang, C.-Y. Sun, X.-Q. Guo, Q.-L. Ma, J.Chem.Eng.Data 2005, 50, 234.
17. T. Sugahara, S. Murayama, S. Hashimoto, K. Ohgaki, Fluid Phase Equilib. 2005, 233, 190.
18. S. Hashimoto, T. Sugahara, H. Sato, K. Ohgaki, J.Chem.Eng.Data 2007, 52, 517.
19. R. Anderson, A. Chapoy, B. Tohidi, Langmuir 2007, 23, 3440.
20. M. Arjmandi, A. Chapoy, B. Tohidi, J.Chem.Eng.Data 2007, 52, 2153.
21. S. Hashimoto, S. Murayama, T. Sugahara, H. Sato, K. Ohgaki, Chem.Eng.Sci. 2006, 61(24), 7884.
22. R. Kumar, P. Linga, J.A. Ripmeester, P. Englezos, J. Environ. Eng.-ASCE 2009, 135(6), 411.
23. P. Linga, R.N. Kumar, P. Englezos, Chem.Eng.Sci. 2007, 62(16), 4268.
24. S.S. Skiba, E.G. Larionov, A.Y. Manakov, B.A. Kolesov, V.I. Kosyakov, J.Phys.Chem.B. 2007, 111(38), 11214.
25. T. Maekawa, J.Chem.Eng.Data 2003, 48, 1283.
26. E.G. Larionov, F.V. Zhurko, Yu.A. Dyadin, J. Struct. Chem. 2002, 43(6), 985.
27. D. Londono, J.L. Finney, W.F. Kuhs, J.Chem.Phys. 1992, 97(1), 547.
28. S.H. Yeon, J.S. Park, Y.J. Park, S.J. Choi, K.C. Shin, J.W. Seol, M.J. Cha, H. Lee, Korean J. Chem. Eng. 2008, 25(1), 154.
29. N.I. Papadimitriou, I.N. Tsimpanogiannis, A.K. Stubos, A. Martin, L.J. Rovetto, C.J. Peters, J.Phys.Chem.Lett. 2010, 1(6), 1014.
30. F.V. Zhurko, A.Y. Manakov, V.I. Kosyakov, Chem.Eng.Sci. 2010, 65(2), 900.
31. R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, The properties of gases and liquids, 3d ed., McGraw-Hill Book Company, New-York, 1977.
32. H. Lu, Y. Tsuji, J.A. Ripmeester, J.Phys.Chem.B 2007, 111, 14163.
33. A. Kahane, J. Klinger, M. Philippe, Solid State Commun. 1969, 7, 1055.
34. J. Haas, B. Bullemer, A. Kahane, Solid State Commun. 1971, 9, 2033.
35. A.Yu. Namiot, L.Y. Gorodetskaya, Doklady Akademii Nauk SSSR 1970, 190(3), 604.
36. J. Klinger, J. Ocampo J. Phys. Chem. 1983, 87, 4114.
37. K. Satoh, T. Uchida, T. Hondoh, S. Mae, Proc.NIPR Symp.Polar Meteorol.Glaciol., 1996, 10, 73.
38. S. Circone, S.H. Kirby, L.A. Stern, J.Phys.Chem.B 2005, 109, 9468.
39. A. Klapproth, E. Goreschnik, D. Staykova, H. Klein, W.F. Kuhs, Can.J.Phys. 2003, 81, 503.

СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА ИРЕЛЯХСКОГО ГНМ

Калачева Л.П., Федорова А.Ф.
(Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск)

COMPOSITION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF HYDRATES SYNTHESIZED FROM NATURAL GAS OF THE IRELYAKH GOF

Kalacheva L.P., Fedorova A.F.
(Institute of Oil and Gas Problems, SB RAS, Yakutsk)

Composition and physicochemical properties of synthesized hydrates of natural gas (Irelyakh gas and oil field, Republic Sakha) are investigated. The obtained hydrates differ by component composition of gas enclosed in the clathrate gas phase, average molecular mass of gases which form hydrates, degree of filling of small cavities and density. Differences in the composition and properties of natural gas hydrates are determined by the time of their synthesis.

При гидратообразовании из газовых смесей происходит перераспределение компонентов, поэтому наблюдается различие составов равновесных фаз в системе «газ — гидрат». Обогащение твердой гидратной фазы углеводородами будет зависеть от состава исходного газа. Таким образом, состав гидратов, образуемых природным газом, определяется давлением и температурой гидратообразования, а также составом исходного газа.

Объектом исследований являлся гидрат, синтезированный из природного газа Иреляхского ГНМ. Для получения гидратов на основании компонентного состава природного газа были рассчитаны: равновесные значения температуры T и давления P гидратообразования, оптимальные количества воды и газа (таблицы 1, 2). Газовый гидрат синтезировали в статических условиях в течение 5 и 20 суток при $T_{\text{равн}}=278$ К и $P_{\text{равн}}=2,0$ МПа из дистиллированной воды и природного газа Иреляхского ГНМ.

Таблица 1

Компонентный состав природного газа Иреляхского ГНМ

Компоненты	Содержание, % мол.
CH ₄	86,1±0.1
C ₂ H ₆	3,45±0.02
C ₃ H ₈	1,10±0.02
изо-C ₄ H ₁₀	0,069±0.005
н-C ₄ H ₁₀	0,18±0.01
изо-C ₅ H ₁₂	0,074±0.005
н-C ₅ H ₁₂	0,082±0.005
O ₂	0,25±0.01
CO ₂	0,010±0.005
N ₂	8,37±0.02
H ₂	0,16±0.01
He	0,055±0.005
M _{ср}	17,985 г/моль

Таблица 2

Условия гидратообразования природного газа Иреляхского ГНМ

$T_{\text{равн}}$, К	$P_{\text{равн}}$, МПа	V(H ₂ O):V(газа)
278,15	2,0	1:200

Для исследования состава синтезированных гидратов природного газа производили отбор газа, который выделялся при реакции их разложения при $T=278$ К и $P=0,1$ МПа. Компонентный состав природного газа и полученные газообразные продукты при разложении гидратов анализировали методом газоадсорбционной хроматографии по ГОСТ 23781—87 на программно-аналитическом комплексе «Кристалл 2000М». Для разделения углеводородов использовалась колонка из нержавеющей стали 2×2 мм, наполнители — HayeSepN и цеолит СаА. В качестве газа-носителя использовался гелий со скоростью потока 15 мл/мин. Для разделения водорода и гелия использовалась колонка из нержавеющей стали 3×3 мм, наполнитель — цеолит СаА. В качестве газа-носителя использовался аргон со скоростью потока 30 мл/мин. Для регистрации пиков компонентов использовались детекторы по теплопроводности, температура детектора 190°C , подъем температуры со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Количественный анализ компонентного состава газа был рассчитан методом абсолютной калибровки.

Состав и физико-химические свойства гидратов природного газа определяли на основе экспериментального исследования процессов образования и разложения клатратных соединений.

В результате проведенных исследований была получена кинетическая кривая процесса образования гидрата природного газа (рис. 1). На кинетической кривой имеются два горизонтальных участка, на которых наблюдается постоянное значение давления в течение нескольких суток. Первый горизонтальный участок наблюдается с 4-х по 7-ые сутки, а второй — с 17-х суток. Ступенчатый характер достижения равновесного давления в системе свидетельствует о возможном образовании смеси гидратов структур КС-I и КС-II. Поэтому для дальнейших исследований получали и исследовали состав гидратов природного газа с разной продолжительностью синтеза: 5 и 20 суток.

Структура гидратов природного газа зависит от состава исходного газа. Было установлено, что природные углеводородные газы при содержании в них пропана более 0,2% об. или этана 0,6–28% об. образуют гидраты КС-II [1]. Поэтому, для определения состава газа, заключенного в клатратную ячейку, полученные гидраты были подвергнуты разложению. Компонентные составы газов, полученных при разложении гидратов разной продолжительности синтеза, представлены в таблице 3. Установлено, что в газовой фазе после разложения гидратов содержание этана более 0,6% об., а пропана более 0,2% об. Следовательно,

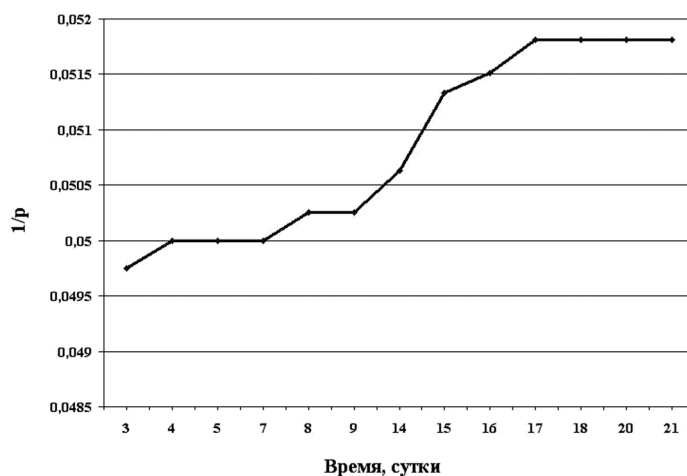


Рис. 1. Кинетика образования гидрата природного газа Иреляхского ГНМ.

Таблица 3

**Перераспределение компонентов природного газа при образовании его гидратов
в зависимости от продолжительности их синтеза**

Молекулы — «гости» (М)	Содержание М в природном газе (А), % мол.	Содержание М в гидрате, % мол.				$B_{20}:B_5$
		Продолжительность синтеза, сутки				
		5		20		
		B_5	$B_5:A$	B_{20}	$B_{20}:A$	
CH_4	86,1±0,1	85,9±0,1	0,99	77,0±0,1	0,89	0,90
C_2H_6	3,45±0,02	5,49±0,02	1,59	10,5±0,1	3,04	1,91
C_3H_8	1,1±0,02	4,05±0,02	3,68	4,81±0,02	4,37	1,19
изо- C_4H_{10}	0,069±0,005	0,41±0,01	5,94	0,59±0,01	8,55	1,44
н- C_4H_{10}	0,18±0,01	0,36±0,01	2,00	0,64±0,01	3,56	1,78
изо- C_5H_{12}	0,074±0,005	0	-	0	-	-
н- C_5H_{12}	0,082±0,005	0	-	0	-	-
O_2	0,25±0,01	0,21±0,01	0,84	0,11±0,01	0,44	0,52
CO_2	0,01±0,005	0,074±0,005	7,4	0,028±0,005	2,8	0,38
N_2	8,37±0,02	3,39±0,02	0,41	6,42±0,02	0,77	1,88
H_2	0,16±0,01	-	-	-	-	-
He	0,055±0,005	-	-	-	-	-

оба синтезированных гидрата имеют структуру КС-II, а ступенчатый характер кинетической кривой образования гидрата природного газа, возможно, определяется постепенным переходом гидратообразователей в клатратную ячейку.

Анализ состава газа в полученных гидратах, показал, что при образовании гидратов природного газа, как и в случае других многокомпонентных газовых систем [2], происходит перераспределение компонентов исходной газовой смеси. При образовании гидратов природного газа смешанный гидрат обогащается компонентами, простые гидраты которых характеризуются минимальными значениями давления диссоциации $P_{дис}$ [3]. Установлено, что перераспределение углеводородов C_1-C_4 в гидратах разной продолжительности синтеза происходит соответственно возрастанию давления диссоциации $P_{дис}$ простых гидратов, образуемых индивидуальными компонентами природного газа (таблица 4). Чем меньше давление диссоциации $P_{дис}$ простого гидрата данного компонента смеси, тем больше его концентрация в клатратной фазе. Таким образом, при образовании гидратов природного газа в твердой фазе накапливаются те компоненты смеси, равновесное давление гидратообразования которых меньше давления гидратообразования природного газа.

Таблица 4

**Зависимость перераспределения компонентов природного газа в гидратной фазе
от $P_{дис}$ индивидуальных гидратов**

Молекулы — «гости» (М)	$P_{дис}$, МПа	$B_5:A$	$B_{20}:A$
изо- C_4H_{10}	0,113	5,94	8,55
C_3H_8	0,134	3,68	4,37
н- C_4H_{10} *	0,152	2,00	3,56
C_2H_6	0,350	1,59	3,04
Природный газ	2,026	-	-
CH_4	2,510	0,99	0,89

*Так как н- C_4H_{10} не образует индивидуального гидрата [1], $P_{дис}$ рассчитано для смеси с содержанием 99% мол. н- C_4H_{10} и 1% мол. CH_4 по методике Слоана [6].

Было установлено, что при образовании гидратов клатратная фаза в обоих случаях обогащается углеводородами (УВ) C_2 - C_4 . При синтезе гидратов на протяжении 5-ти суток концентрация УВ C_2 - C_4 в гидрате составила 10,3% мол., а при 20-ти сутках синтеза — 16,5% мол. Особенностью перераспределения компонентов природного газа при образовании его гидратов является заметное обогащение твердой фазы этаном. Если при 5-ти сутках синтеза гидрата концентрация этана в твердой фазе равна 5,49 % мол. ($B_5:A=1,59$), то при 20-ти сутках синтеза его содержание составляет уже 10,5 % мол. ($B_{20}:A=3,04$). То есть, в гидрате, синтезированном в течение 20 суток, концентрация этана практически в 2 раза больше, чем в гидрате, полученном в течение 5-ти суток. Установлено, что как при 5-ти, так и при 20-ти сутках синтеза в твердой фазе наблюдается накопление изо- C_4H_{10} и C_3H_8 , так как в первую очередь в гидрат из природного газа переходят более тяжелые углеводороды. Соотношения $B_5:A$ и $B_{20}:A$ для изобутана составляют 5,94 и 8,55; а для пропана — 3,68 и 4,37 при 5-ти и 20-ти сутках синтеза, соответственно. Концентрирование в меньшей степени n - C_4H_{10} ($B_5:A=2,0$ и $B_{20}:A=3,56$) можно объяснить стерическим фактором, то есть большим ван-дер-ваальсовым размером молекулы n - C_4H_{10} по сравнению с размерами других гидратообразующих молекул [2, 5]. В составе гидратов не обнаружены n - и изо-пентаны, так как ван-дер-ваальсовый размер их молекул больше размера свободных полостей гидрата структуры КС-II [2, 5]. Поэтому пентаны не образуют индивидуальных гидратов и не включаются в состав смешанных гидратов.

Таким образом, более продолжительный процесс по времени синтеза гидратов природного газа привел к увеличению концентрации в клатратной фазе этана, n -бутана, изобутана, пропана. Отношение $B_{20}:B_5$ для этих УВ составило 1,91; 1,78; 1,44; 1,19, соответственно.

На основании компонентного состава газа в гидратах разной продолжительности синтеза определяли гидратное число n и наиболее важные физико-химические свойства гидратов: средние молекулярные массы газов-гидратообразователей и полученных гидратов, степени заполнения полостей и плотности гидратов.

Так как, природный газ Иреляхского ГНМ содержит 1,10% мол. этана и 3,45% мол. пропана (таблица 1), поэтому, все параметры полученных гидратов рассчитывали как для гидрата структуры КС-II.

Для расчета степеней заполнения полостей, гидратного числа n , а также плотности синтезированных гидратов учитывали следующие условия:

- 1) Равновесные условия гидратообразования природного газа: $P=20,26 \cdot 10^5$ Па, $T=278$ К.
- 2) Компонентный состав газов-гидратообразователей в образованной клатратной фазе (таблица 3).

Парциальное давление i -го компонента в смеси определялось на основании мольной доли i -компонента N_i по уравнению $P_i = N_i P$.

Значения констант Ленгмюра $C_{i,j}$ находили по уравнению

$$C_{i,j} = \frac{A_{i,j}}{T} \exp \frac{B_{i,j}}{T},$$

где $A_{i,j}$ и $B_{i,j}$ — константы [6].

Степени заполнения полостей вычисляли по изотерме Ленгмюра [7, 8]:

$$\theta_{i,j} = \frac{C_{i,j} P_i}{1 + \sum_i C_{i,j} P_i},$$

где $\theta_{i,j}$ — степени заполнения полостей; $C_{i,j}$ — константы Ленгмюра; P_i — парциальное давление i -го компонента.

Зная значения степени заполнения полостей по уравнению $n'' = \frac{17}{2\sum\theta_{1i} + \sum\theta_{2i}}$ находят гидратное число.

Плотность гидратов рассчитывали на основании значений степеней заполнения полостей и средней молекулярной массы газа-гидратообразователя по уравнению

$$\rho'' = \frac{136M_{\text{H}_2\text{O}} + 16M\theta_{1i} + 8M\theta_{2i}}{a_{\text{II}}^3 N_A}.$$

Физико-химические свойства гидратов представлены в таблице 5. Установлено, что состав и физико-химические свойства полученных гидратов природного газа зависят от продолжительности их синтеза.

Средняя молекулярная масса $M_{\text{ср}}$ газа-гидратообразователя увеличивается при более продолжительном синтезе гидратов (таблица 5), так как было установлено, что в гидратной фазе увеличивается содержание более тяжелых углеводородов (таблица 3).

В результате произведенных расчетов установлено, что степень заполнения малых полостей гидратообразователями изменяется от 0,753 до 0,733, т.е. степень заполнения уменьшается при более продолжительном синтезе. Так как малые полости доступны только для компактных молекул гидратообразователей, уменьшение степени заполнения малых полостей с продолжительностью синтеза гидрата можно объяснить концентрированием в клатратной фазе более тяжелых углеводородов. А степени заполнения больших полостей для обоих гидратов примерно равны и приближаются к единице. В зависимости от значений θ_1 и θ_2 у гидратов многокомпонентных газовых смесей в широких пределах изменяется гидратное число n , которое показывает количество молекул воды, приходящихся на одну молекулу гидратообразователя. Показано, что при получении гидрата в течение 5-ти суток его состав будет выражаться как $M_1 \cdot 6,8\text{H}_2\text{O}$, а при 20-ти сутках синтеза — $M_2 \cdot 6,9\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 5

**Физико-химические свойства гидратов природного газа
в зависимости от продолжительности их синтеза**

Физико-химические свойства гидратов		Продолжительность синтеза гидратов, сутки	
		5	20
Средняя молекулярная масса газа-гидратообразователя $M_{\text{ср}}$, г/моль		18.67	20.15
Степени заполнения полостей, θ	$\theta_{\text{мал}}$	0.753	0.733
	$\theta_{\text{бол}}$	0.997	0.998
Гидратное число n		6.79	6.90
Состав гидрата		$M_1 \cdot 6.8\text{H}_2\text{O}$	$M_2 \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$
ρ , г/мл		0.882	0.889

Таким образом, получены гидраты природного газа, которые отличаются разным компонентным составом заключенного в клатратную фазу газа, средней молекулярной массой газов-гидратообразователей, степенью заполнения малых полостей и плотностью. Различия в составе и свойствах гидратов природного газа определяются продолжительностью их синтеза.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 09-03-98501-р_восток_a.

ЛИТЕРАТУРА

1. Истомин В.А. Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. — М.: Недра, 1992. — 236 с.
2. Нестехиометрические соединения / Под ред. Л. Манделькорна. — М.: Химия, 1971. — 608 с.
3. Бык С.Ш. Газовые гидраты / С.Ш. Бык, Ю.Ф. Макогон, В.И. Фомина. — М.: Химия, 1980. — 296 с.
4. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. — NY: Marcel Dekker, 1990. — 641 p.
5. Крамер Ф. Соединения включения. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958. — 169 с.
6. Parrish W.R. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures / W.R. Parrish, J.M. Prausnitz // Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1972. V. 11, №1. — P. 26-35.
7. Бондарев Э.А. Механика образования гидратов в газовых потоках / Э.А. Бондарев, Г.Д. Бабе, А.Г. Гройсман, М.А. Каниболотский. — Новосибирск: Наука, 1976. — 158 с.
8. Гриценко А.И. Сбор и промысловая подготовка газа на северных месторождениях России / А.И. Гриценко, В.А. Истомин, А.Н. Кульков, Р.С. Сулейманов. — М.: ОАО Издательство «Недра», 1999. — 473 с.

ПОСЛЕДСТВИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА

*Калачева Л.П.¹, Ломовский О.И.², Ломаева С.Ф.³, Федорова А.Ф.¹, Корякина В.В.¹
(¹Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск;
²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск;
³Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск)*

EFFECT OF MECHANICAL TREATMENT ON SYNTHESIZED NATURAL GAS HYDRATES

*Kalacheva L.P.¹, Lomovsky O.I.², Lomaeva S.F.³, Fedorova A.F.¹, Koryakina V.V.¹
(¹Institute of Oil and Gas Problems, SB RAS, Yakutsk;
²Institute of Chemistry of Solids and Mechanochemistry, SB RAS, Novosibirsk;
³Physicotechnical Institute, UrB RAS, Izhevsk)*

It is revealed for the first time that natural gas hydrates are subjected to mechanochemical transformations which directions are determined by hydrates composition and mechanoactivation conditions. The main direction of mechanochemical transformations of gas hydrates lies in the fact that lengthening of a carbon skeleton of hydroformers becomes possible if natural gas is converted into a hydrate. A chain length of the hydrocarbon products of hydroformers mechanoactivation depends on hydrate composition. The main component of the gas phase obtained at mechanoactivation of natural gas hydrates is hydrogen.

Механохимия как наука известна уже давно. Оствальд еще в начале XX века отметил необходимость выделить в отдельную область исследования, рассматривающие влияние ме-

ханической энергии на химические реакции. Сегодня механохимия — это область химии, изучающая химические и физико-химические изменения веществ во всех их агрегатных состояниях под влиянием механической энергии [1].

Первые экспериментальные исследования по механической активации природного газа и его компонентов были проведены в 90-х годах прошлого столетия М.Н.Орфановой и В.Н.Митскан (Ивано-Франковский ГУНФ, Украина), а в начале нынешнего столетия — группами исследователей под руководством профессоров О.И.Ломовского (ИХТТМ СО РАН) и А.К.Головки (ИХН СО РАН). Проведенные исследования последствий механической обработки природного газа, легких нефтяных фракций и индивидуальных углеводородов показали, что происходит в основном их деструкция до более низкомолекулярных гомологов и водорода. Было установлено, что химические реакции с участием углеводородов могут инициироваться образованием активных радикалов на поверхности твердых тел, принимающих участие в механической обработке. Также было показано, что локальные температуры в области удара обрабатываемых твердых тел между собой и на стенках реактора могут существенно превышать температуру реакционной среды [2-5]. Протекание свободнорадикальных химических реакций газообразных углеводородов позволило предположить, что при совместной механической обработке природного газа и воды в форме гидратов возможны новые направления химических превращений. Известно, что при механическом воздействии на воду образуются химически-активные частицы — возбужденные молекулы и ионы, радикалы и ион-радикалы. Основными молекулярными продуктами разложения воды являются водород, кислород и пероксид водорода, а радикальными продуктами — ОН и Н. Изменения, происходящие с водой и содержащими воду системами при физико-химическом воздействии, определяются реакциями химически-активных частиц друг с другом и другими растворенными веществами [6-9].

Таким образом, целью работы является исследование механохимических превращений углеводородных компонентов газовых гидратов в зависимости от их состава в условиях механического воздействия.

Механическую активацию гидратов осуществляли в центробежно-планетарной мельнице АГО-2С (ИХТТМ СО РАН). Скорость вращения барабанов 1080 об/мин. Синтезированный гидрат загружали в барабаны реактора в количестве 40 г, соотношение масс загрузка/шары составляло $1/4$. Процесс механической обработки проводили в течение 60 и 300 секунд.

В результате механической обработки гидрата природного газа были получены три фазы продуктов: газообразная (Г), жидкая (Ж) и твердая (Т). Твердую фазу от жидкой отделяли фильтрованием. Жидкую фазу методом экстракции разделяли на органическую и водную.

Компонентный состав природного газа и полученные газообразные продукты при механоактивации гидратов анализировали методом газоадсорбционной хроматографии по ГОСТ 23781-87 на программно-аналитическом комплексе «Кристалл 2000М». Состав жидких органических продуктов исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на системе, состоящей из газового хроматографа Agilent 6890, оснащенного интерфейсом с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N.

Для идентификации продуктов механохимического синтеза использовалась база данных спектральных характеристик и других физико-химических свойств ([http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/-National Institute of Advanced Industrial Science and Technology \(AIST\), Japan](http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/-National%20Institute%20of%20Advanced%20Industrial%20Science%20and%20Technology%20(AIST),%20Japan)).

Мессбауэровские исследования на спектрометре ЯГРС-4М в режиме постоянных ускорений с источником γ -квантов ^{57}Co в матрице Сг проводили при комнатной температуре.

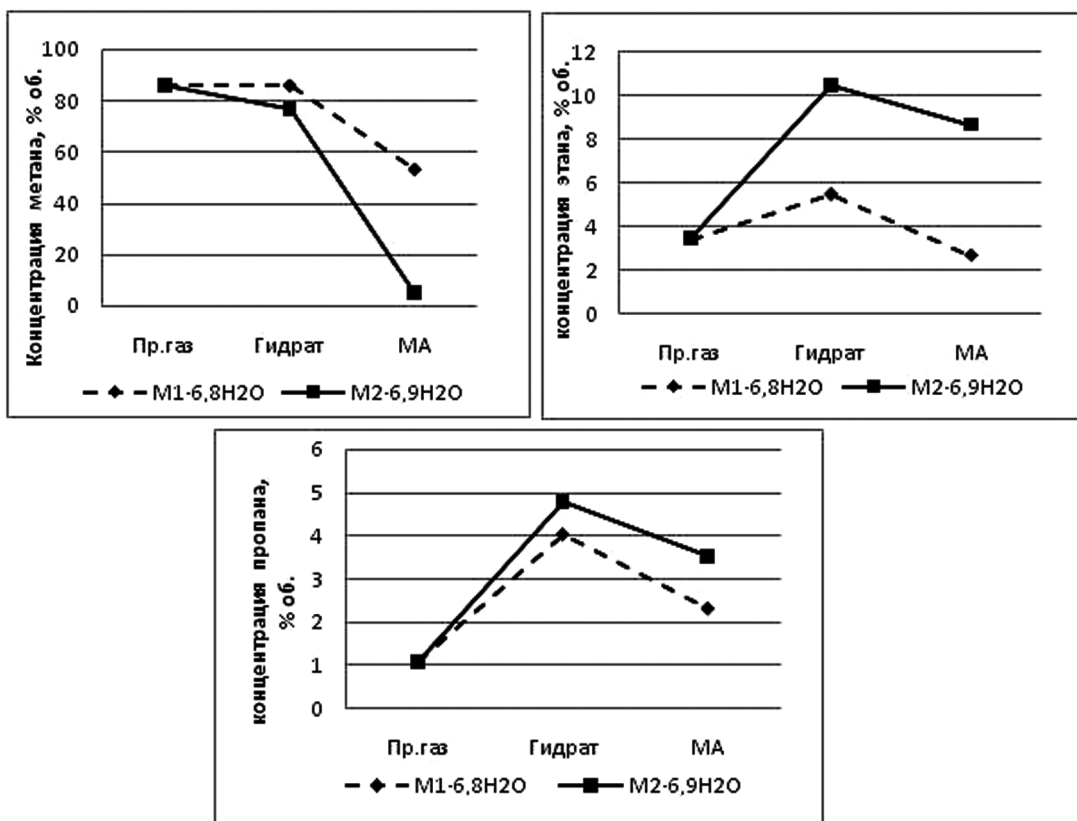


Рис. 1. Изменение концентрации метана, этана, пропана при получении гидратов природного газа и его механоактивации.

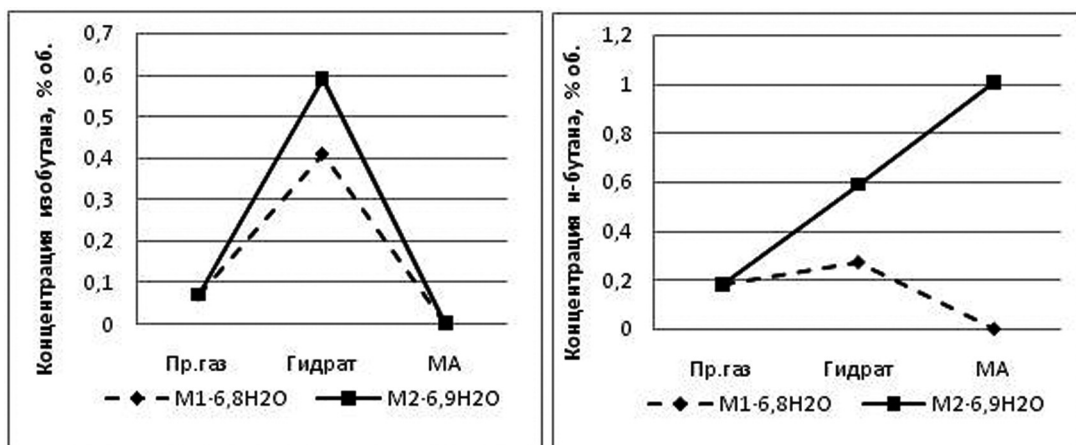


Рис. 2. Изменение концентрации бутанов при получении гидратов природного газа и его механоактивации.

Восстановление функций распределения сверхтонких магнитных полей (СТМП) $P(H)$ из спектров осуществлялось с использованием обобщенного регулярного алгоритма решения некорректно поставленных задач [10].

Оже-спектры получены на спектрометре JAMP-10S при ускоряющем напряжении 10 кВ, токе 10^{-7} А, диаметре электронного зонда 300 нм при давлении в камере спектрометра — 10^{-7} Па. Травление образцов проводили ионами Ag с энергией 3 кВ, скорость травления ~ 0.3 нм/мин. Анализ спектров проводили в соответствии с [11].

Механической активации были подвергнуты гидраты разного состава: $M_1 \cdot 6.8H_2O$ $M_2 \cdot 6.9H_2O$, которые отличались разной продолжительностью синтеза.

Исследование газообразных продуктов, полученных в результате 300 с механоактивации гидратов природного газа разного состава, показало, что при таких условиях обработки гидратов образуется водород (табл. 1). При увеличении продолжительности синтеза гидратов в 4 раза концентрация водорода в продуктах их разложения возрастает практически в 2 раза.

После механоактивации гидратов разного состава наблюдается заметное уменьшение концентрации метана, а также снижение концентрации этана и пропана (табл. 1, рис. 1). Если изобутан полностью разлагается при механоактивации гидратов, то концентрация н-бутана после механоактивации гидрата, синтезированного в течение 20 суток, увеличивается (рис. 2). Также в газовой фазе после механоактивации гидрата, синтезированного 20 суток, образуются изо- и н-пентаны, которые не участвуют в образовании гидратов (рис. 3).

Таблица 1

Компонентный состав природного газа и газовой фазы, полученной при образовании гидратов и их механоактивации в течение 300 с.

Компонент	Содержание, % об.				
	в природном газе	Состав гидрата			
		$M_1 \cdot 6.8H_2O$		$M_2 \cdot 6.9H_2O$	
		в гидрате	после МА	в гидрате	после МА
CH_4	86.1	85.9	53.4	77.0	5.08
C_2H_6	3.45	5.49	2.67	10.5	8.68
C_3H_8	1.1	4.05	2.34	4.81	3.55
изо- C_4H_{10}	0.069	0.41	0	0.59	0
н- C_4H_{10}	0.18	0.36	0	0,64	1.01
изо- C_5H_{12}	0.074	0	0	0	0.02
н- C_5H_{12}	0.082	0	0	0	0.019
O_2	0.25	0.21	0	0.11	0
CO_2	0.01	0.074	0.06	0.028	0.042
N_2	8.37	3.39	3.4	6,42	6.4
H_2	0.16	0	38.1	0	75.2
He	0.055	0	0	0	0

Впервые в результате механической обработки гидратов природного газа в жидкой органической фазе обнаружены новые УВ с длиной цепи большей, чем у УВ-гидратообразователей.

Так, исследованием состава органической фазы, полученной в результате МА гидратов, синтезированных в течение 5 суток, установлено образование 1,2-диметилциклопентана и н-гептана как при 60 с, так и 300 с механической обработки (рис. 4). По соотношению их

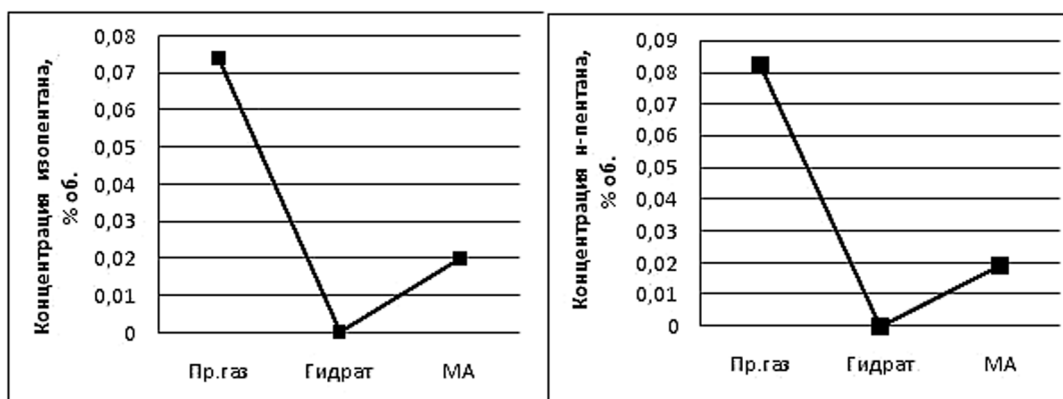


Рис. 3. Изменение концентрации пентанов при получении гидрата природного газа состава $M_2 \cdot 6.9H_2O$ и его механоактивации.

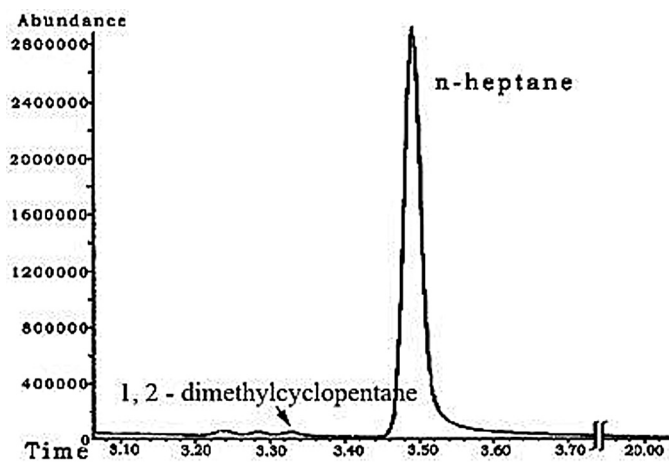


Рис. 4. Масс-хроматограмма жидких органических продуктов, полученных после механоактивации гидрата состава $M_1 \cdot 6.8H_2O$.

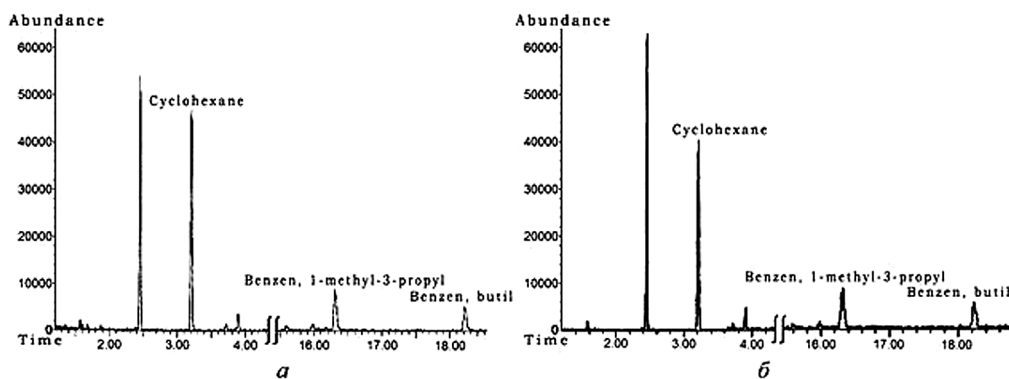


Рис. 5. Масс-хроматограммы органических продуктов, полученных после 60 с (а) и 300 с (б) механической активации гидрата состава $M_2 \cdot 6.9H_2O$.

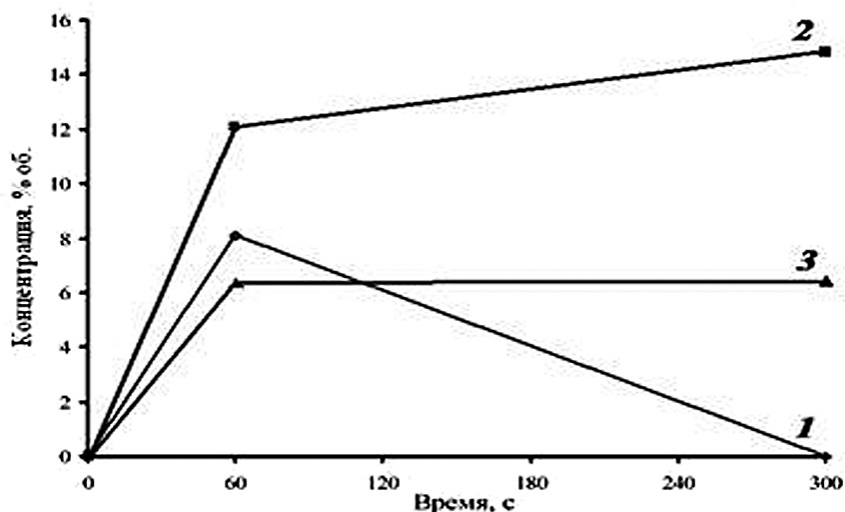


Рис. 6. Изменение концентраций органических продуктов МА газового гидрата состава $M_2 \cdot 6.9H_2O$ в зависимости от времени активации: 1 — циклогексана; 2 — 1-метил-3-пропилбензола; 3 — 1-бутилбензола.

концентрации можно предположить, что *n*-гептан является продуктом гидрирования 1,2-диметилциклопентана.

При временах превращения более 60 с концентрации 1,2-диметилциклопентана и *n*-гептана не изменяются. Таким образом, в процессе МА быстро достигаются стационарный состав и концентрации получаемых органических продуктов.

Механическая активация гидратов состава $M_2 \cdot 6.9H_2O$, в отличие от гидратов состава $M_1 \cdot 6.8H_2O$, приводит к образованию углеводородов с большим количеством атомов углерода в цепи. В составе органических продуктов МА гидрата природного газа, синтезированного более продолжительное время, после активирования в течение 60 с обнаружены: циклогексан, 1-метил-3-пропилбензол и 1-бутилбензол (рис. 5а).

Показано, что при увеличении продолжительности механохимического воздействия на гидрат состава $M_2 \cdot 6.9H_2O$ концентрация циклогексана уменьшается до начального содержания в экстрагенте — ундекане, а концентрации 1-метил-3-пропилбензола и 1-бутилбензола увеличиваются (рис. 5б).

Изменение концентрации полученных органических продуктов механохимического превращения гидратов природного газа от продолжительности активации представлено на рис. 6. Так, по изменению концентрации циклогексана от времени активации газового гидрата можно предположить, что циклогексан является промежуточным продуктом реакции образования алкилбензолов.

Уменьшение концентрации низших алканов и значительное образование водорода можно было бы объяснить деструкцией углеводородов, однако, мессбауэровские исследования показали отсутствие углерода и карбида железа в твердой фазе (рис. 7, табл. 2). Следовательно, низшие алканы, а главное метан, не подвергаясь деструкции до углерода и водорода, участвуют в химических превращениях при механическом воздействии на газовые гидраты.

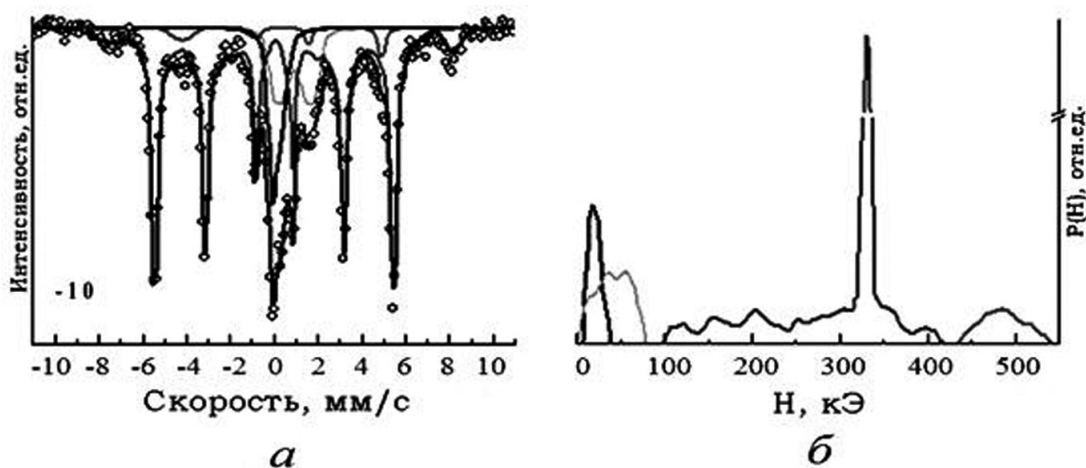


Рис. 7. Мёссбауэровские спектры (а) и соответствующие им функции распределения сверхтонких магнитных полей $P(H)$ (б) твердой фазы, полученной при МА гидрата состава $M_2 \cdot 6.9H_2O$ в течение 300 с.

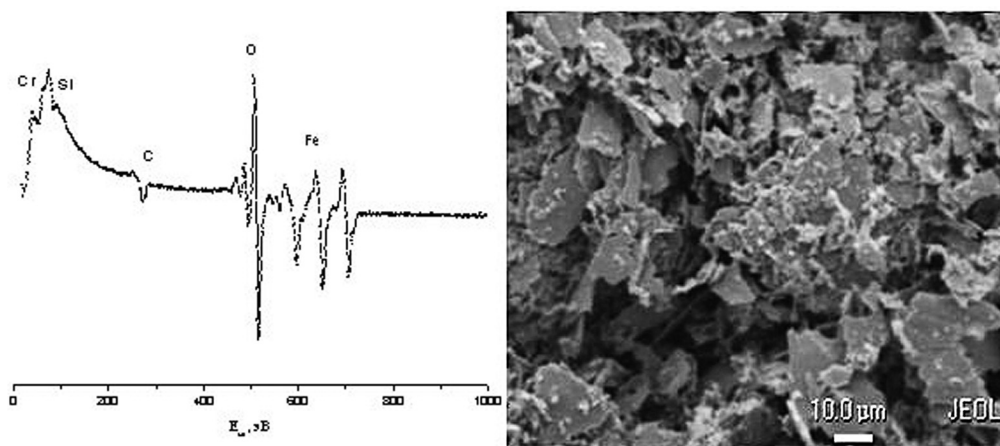


Рис. 8. Оже-спектры (а) и изображение твердой фазы (б), полученной при МА гидрата состава $M_2 \cdot 6.9H_2O$ в течение 300 с.

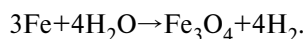
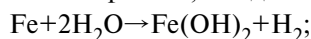
Таблица 2

Характеристики мессбауэровских спектров твердой фазы, полученной при МА гидрата состава $M_2 \cdot 6.9H_2O$

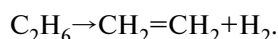
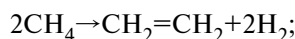
Составляющие спектра	H, кЭ	Фаза	Количество атомов железа в фазе, %
Секстет	323	α -Fe+твердый раствор	64
Синглет	19	Fe-Cr	13
Дублет	0-70	Fe-O или FeOОН	14
Секстет	450-550	Fe_3O_4	9

В табл. 2 приведены мессбауэровские характеристики всех составляющих спектра, приведенного на рис. 8. Проведенными исследованиями установлено, что в твердой фазе, полученной в результате механоактивации, содержатся оксид FeO или FeOОН, оксид Fe_3O_4 ,

α -Fe и сплав Fe-Cr. Образование кислородсодержащих соединений железа и выделение водорода при механоактивации гидратов природного газа может происходить за счет непосредственного взаимодействия тонкодисперсного железа, образующегося вследствие износа материала мелющих тел и стенок барабана, с водой согласно уравнениям [12], [13]:



Так как количество легирующих элементов соответствует составу стали, из которой изготовлены барабаны реактора и мелющие тела (рис. 8), а также отсутствие в твердой фазе углерода и карбида железа свидетельствует о возможном дополнительном образовании водорода при МА гидратов природного газа за счет дегидрирования УВ-гидратообразователей до соответствующих алкенов:



Соответственно, в водной фазе обнаружены кислородсодержащие органические соединения: низшие одноосновные карбоновые кислоты и одноатомные спирты.

Следовательно, при МА гидратов природного газа водород образуется за счет механохимических превращений как молекул воды, образующих клатратный каркас гидрата, так и УВ-гидратообразователей.

Таблица 3

Состав продуктов механоактивации гидратов природного газа в зависимости от условий их синтеза и механической активации

Продолжительность синтеза гидратов и их состав		Условия механической активации	Состав продуктов механической активации гидратов природного газа			
Время, сутки	Состав гидратов		Время, с	газовая	Фазы жидкая	
		органическая			водная	
5	$\text{M}_1 \cdot 6.8\text{H}_2\text{O}$	60	-	C_7H_{14}	-	FeO ,
		300	38.1 % мол. H_2	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	-	$\text{FeO}(\text{OH})$ Fe_3O_4
20	$\text{M}_2 \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$	60	-	цикло- C_6H_{12} $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	R-COOH R-OH	FeO $\text{FeO}(\text{OH})$ Fe_3O_4
		300	75.2% мол. H_2	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	R-O-O-R	

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что природный газ в гидратном состоянии при интенсивном механическом воздействии претерпевает химические превращения, способствующие протеканию процессов удлинения углеродного скелета газообразных углеводородов. Основным фактором, определяющим длину цепи полученных при механоактивации углеводородов, является состав гидратов (табл. 3). Чем больше содержание УВ $\text{C}_2\text{-C}_4$ в клатратной фазе, тем больше атомов углерода в получаемых органических продуктах: механоактивация гидрата $\text{M}_1 \cdot 6.8\text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию циклического и n -алканов состава C_7 ; а гидрата $\text{M}_2 \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$ — к образованию аренов состава C_{10} . Установлено, что основным компонентом газовой фазы, полученной при механоак-

тивации гидратов природного газа, является водород. Концентрация водорода увеличивается практически в 2 раза с изменением состава гидратов: при механообработке гидратов состава $M_1 \cdot 6.8H_2O$ выделяется 38.1% мол. водорода; а состава $M_2 \cdot 6.9H_2O$ — 75,2% мол. Катализаторами механохимических превращений углеводородов могут выступать ферромагнитные частицы, извлеченные с металлической поверхности мелющих тел и стенок барабана, что частично согласуется с данными работы [14].

Таким образом, впервые установлено, что гидраты природного газа подвергаются механохимическим превращениям, направления которых определяются составом и условиями механоактивации гидратов. Основное направление механохимических превращений газовых гидратов — удлинение углеродного скелета гидратообразователей становится возможным при переводе природного газа в гидратное состояние.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 09-03-98501-р_восток_a.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хайнике Г. Трибохимия / Пер. с англ. М.Г. Гольдфельда. — М.: Мир, 1987. — 582 с.
2. Orfanova M.N. Mechanoactivation of Natural Gas / M.N. Orfanova, V.N. Mitskan // First Intern. Conf. On Mechanochemistry. Book of Abstracts. — Koshice, Slovakia, 1993. — P. 34.
3. Головкин А.К. Механически активированные химические превращения пропан-бутановой смеси / А.К. Головкин, О.И. Ломовский, О.Е. Гамолин // Материалы V международной конференции «Химия нефти и газа». — Томск, 2003. — С. 404-406.
4. Gamolin O.E. Mechanically activated chemical conversion of gaseous hydrocarbons / O.E. Gamolin, A.K. Golovko, O.I. Lomovsky, V.F. Kamyanov // Eurasian Chem. Tech. Journal. 2003. №5. — P. 131-139.
5. Gamolin O.E. The Transformation of Natural Gas Structure under the Influence of Mechanical Energy // The Genesis of Petroleum and Gas. — М.: Geos, 2003. — P. 74.
6. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. — М.: Химия, 1986. — 286 с.
7. Домрачев Г.А. Механохимически активированное разложение воды в жидкой фазе / Г.А. Домрачев, Ю.Л. Родыгин, Д.А. Селивановский // ДАН. 1993. Т. 329, №2. — С. 186-188.
8. Молчанов В.И. Разложение воды продуктами тонкого измельчения минеральных веществ / В.И. Молчанов, Д.К. Архипенко // В сб. науч. тр.: «Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения». — Новосибирск: Наука: Сиб. отд-ие, 1966. — С. 86-104.
9. Кнэпп Р. Кавитация / Р. Кнэпп, Дж. Дейлл, Ф. Хеммит. — М.: Мир, 1974. — 688 с.
10. Nemtsova O.M. The method of extraction of subspectra with appreciably different values of hyperfine interaction parameters from Mossbauer spectra // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., 2006.-В. 224. — P. 501-507.
11. Карлсон Т.А. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия / Пер. с англ.-Л.: Машиностроение, 1981. — 431 с.
12. Молчанов В.И. Разложение воды продуктами тонкого измельчения минеральных веществ / В.И. Молчанов, Д.К. Архипенко // В сб. науч. тр.: «Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения». — Новосибирск: Наука: Сиб. отд-ние, 1966. — С. 86-104.
13. Ломаева С.Ф. Механоактивация железа в присутствии воды / С.Ф. Ломаева, А.Н. Маратканова, О.М. Немцова, А.А. Чулкина, Е.П. Елсуков // Химия в интересах устойчивого развития, 2007. № 2-1. — С. 103-109.
14. Чесноков Н.В. Синтез и свойства катализаторов, содержащих высокодисперсные частицы металлов VIII группы на оксидных и углеродных подложках. Автореф. дис. ... док-ра хим. наук: 02.00.04. — Красноярск, 2006. — 38 с.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАЙКАЛЬСКОГО МЕТАНА

Калмычков Г.В.¹, Хачикубо А.², Егоров А.В.³, Хлыстов О.М.⁴, Земская Т.И.⁴

(¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск;

²Технологический институт г. Китами, Япония;

³Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва;

⁴Лимнологический институт СО РАН, Иркутск)

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF LAKE BAIKAL METHANE

Kalmychkov G.V.¹, Hachikubo A.², Egorov A.V.³, Khlystov O.M.⁴, Zemskaya T.M.⁴

(¹Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, Irkutsk;

²Kitami Institute of Technology, Japan;

³P.P. Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow;

⁴Limnological Institute, SB RAS, Irkutsk)

We give the results of isotope characteristics and component composition of hydrocarbon gases from Lake Baikal. Using the obtained data we came to the conclusions that sediments of Lake Baikal contain methane of bacterial, thermogenic genesis as well as mixed (bacterial + thermogenic) origin.

Введение. Байкал — единственное пресноводное озеро, где имеются газовые гидраты (ГГ). Впервые они были обнаружены в кернах глубоководной скважины ВДР-97 (глубина 121 и 161 м) [1]. Эта находка стимулировала поиск скоплений ГГ и в приповерхностных слоях осадка.

Известно, что в морских условиях приповерхностные залежи ГГ обнаружены, как правило, в местах разгрузки газа. Поэтому в конце 90 годов прошлого века были проведены комплексные геофизические работы, направленные на поиск таких участков на дне Байкала. В результате в Южной котловине озера на глубинах около 1400 м обнаружен ряд структур (Маленький, Большой Старый, Малютка) [2, 3], где наблюдалась разгрузка газосодержащего флюида и в 2000 году в осадках структуры Маленький были найдены приповерхностные ГГ [4]. В дальнейшем на Байкале был обнаружен еще целый ряд районов, где происходит разгрузка газосодержащего флюида [5, 6] и в осадках большинства из них присутствовали ГГ.

После открытия приповерхностных залежей ГГ началось их комплексное систематическое изучение, в том числе и активизировались работы по исследованию метана, который является основным компонентом газовых гидратов. В данном сообщении приведены основные результаты, полученные при исследовании байкальского метана.

Район и методика исследований. Основные работы проводились в местах разгрузки газа и газосодержащего флюида со дна озера (рис. 1). Прежде всего, изучался газ из осадков грязевых вулканов (ГВ) Маленький, Большой, К-2, К-10 и Новосибирск, характеризующиеся в рельефе положительными формами различных размеров и наличием в осадке грязевулканической брекчии. В районе газопроявлений Голоустное, Санкт-Петербург, Посольская банка морфологически выраженных структур не наблюдается. К этой группе можно также отнести и нефтегазопроявление Горовой утес, где происходит одновременная разгрузка нефти и газа [6, 7]. В осадках всех исследованных районов, где происходит разгрузка газа,

присутствуют ГГ. Наряду с местами разгрузки газа, был исследован ряд фоновых районов, где разгрузка газа не зафиксирована.

Для отбора донных отложений с борта НИС «Верещагин» использовали гравитационную донную трубку, позволяющую отбирать керны длиной до 3 м. Ряд образцов был специально отобран штатным оборудованием глубоководного обитаемого аппарата «МИР». В этом случае длина кернов не превышала 30 см.

Выделение метана из осадков проводили методом фазово-равновесной дегазации (Head-Space Technique) [8]. Для определения углеводородных газов (УВГ) использовали хроматограф «ЭХО-ПИД» с пламенно-ионизационным детектором (2 метровая насадочная колонка с внутренним диаметром 2 мм; сорбент — Porapak, режим изотермический, $T=100^{\circ}\text{C}$).

Измерение $\delta^{13}\text{C}$ и δD проводили на масс-спектрометре Finnigan MAT253, снабженном хроматографом GC Trace (капиллярная колонка Agilent Poraplot Q, 30 м, 0.32 мм, постоянный поток гелия, $T=30^{\circ}\text{C}$). Ошибка определения $\delta^{13}\text{C}$ и δD составила 3‰ и 0,5‰ соответственно

Результаты и обсуждение. Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что в осадках Байкала присутствует метан бактериального, термогенного генезиса, а также смешанного (бактериальный+термогенный) происхождения [9, 10].

Метан бактериального происхождения наиболее широко распространен на Байкале, как впрочем, и в любом водоеме. Байкальский бактериальный метан содержит небольшую примесь тяжелых углеводородных газов (C_{2+}). Например, среднее значение C_1/C_{2+} в метане из осадков ГВ Маленький составляет 5136, а на фоновых станциях этот параметр достигает величины 185000.

Среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ байкальского бактериального метана составляет — 68,2‰ (мин. = -94,2‰; макс. = -60,3‰; $N=84$). В осадках фоновых станций $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср.}}$ равно — 71,6‰



Рис. 1. Схема опробования газа на озере Байкал.

(мин. = -94,2‰; макс. = -62,9‰; N= 39). В районах разгрузки бактериального газа (ГВ Южной котловины) метан содержит более изотопно-тяжелый углерод ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср.}} = -65,3\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C}_{\text{мин.}} = -72,9\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C}_{\text{макс.}} = -60,3$; N= 45).

Газовые гидраты из осадков грязевых вулканов Южной котловины озера имеют практически такой же изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср.}} = -66,2\text{‰}$; $\text{C}_1/\text{C}_{2+} = 5463$), что и газ растворенный в поровых водах.

Термогенный метан впервые был обнаружен в осадках подводного нефтегазопроявления Горевой утес (рис. 1). Суммарное содержание гомологов $\text{C}_2 \div \text{C}_4$ колеблется от 0.04 об.% до 2,7 об.%, т.е. такой газ можно классифицировать как сухой.

Среднее значение $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ составляет - 47,6‰ (мин. = -77,7‰; макс. -38,5 ‰), а $\delta^{13}\text{C}$ этана варьирует от -23,4‰ до -33.3‰, среднее -28,3‰ (рис. 2). CH_4 , выделенный из газовых гидратов, имеет похожие изотопные характеристики ($\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1 = -46,6\text{‰} \div -43,3\text{‰}$).

Широкий разброс значений $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ свидетельствует о том, что на нефтегазопоявлении Горевой утес наряду с термогенным, присутствует также метан иного генезиса, в частности бактериальный ($\delta^{13}\text{C} = -77,7\text{‰} \div -64,2$; N=3), который был обнаружен в трех ядрах донных отложений, отобранных на границе полигона, на значительном удалении от мест локализованной разгрузки нефти и газа. В большинстве же исследованных образцов метан имеет значения $\delta^{13}\text{C}$ типичные для термогенного газа, но содержит невысокую ($\text{C}_1/\text{C}_{2+} = 37,5 - 2300$, среднее 840) примесь C_{2+} (рис. 2).

Низкая примесь C_{2+} в метане из осадков нефтегазопоявления связана с процессом смешения исходного термогенного газа с бактериальным метаном и сегрегацией C_{2+} при миграции газа от источника в верхние горизонты осадка.

Очевидно, что значение C_1/C_{2+} , которое мы фиксируем в газе из достаточно коротких

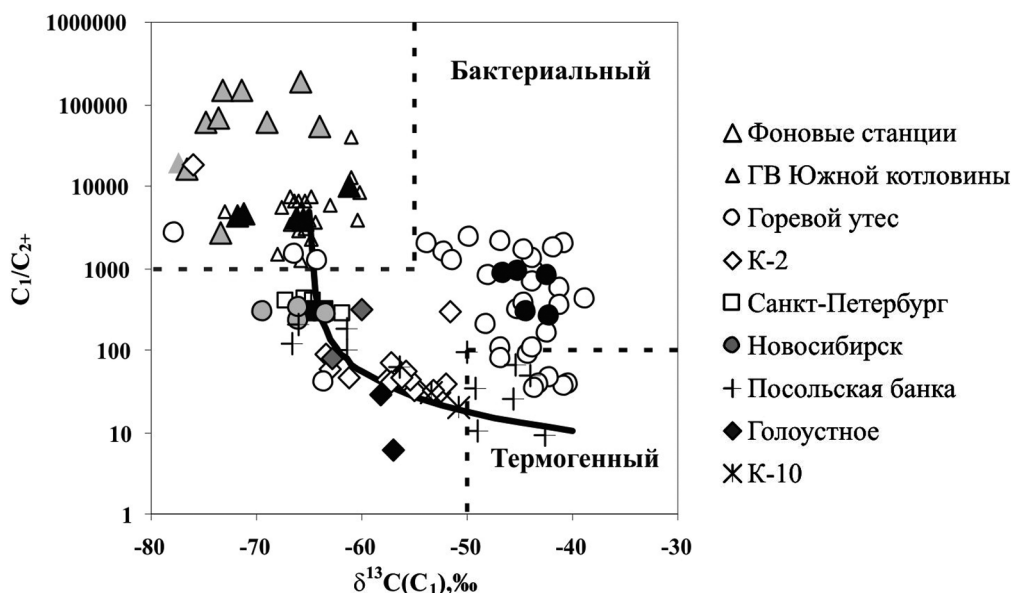


Рис. 2. Диаграмма в координатах $\text{C}_1/\text{C}_{2+} - \delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ (черный цвет — газ, полученный при разложении ГГ; черная линия — линия смешения бактериального и термогенного газа).

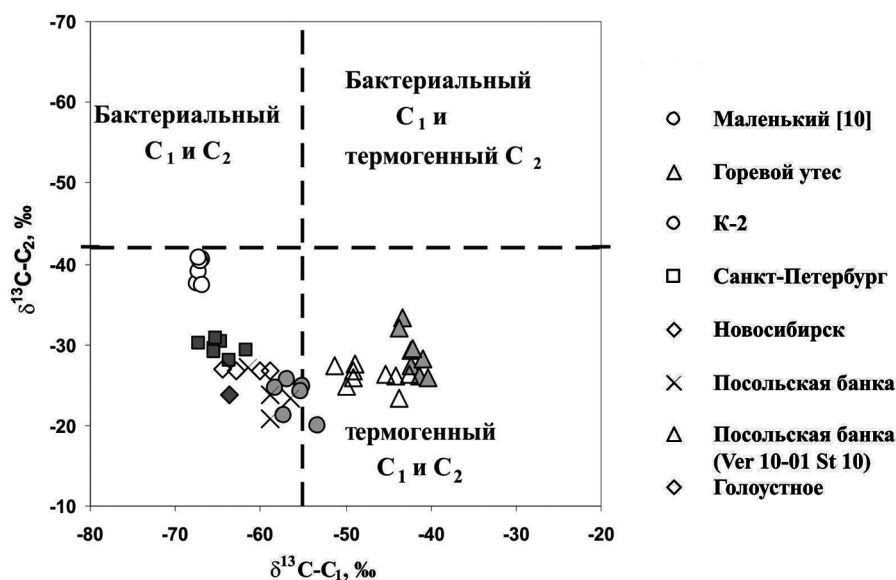


Рис.3 Диаграмма в координатах $\delta^{13}\text{C-C}_1 - \delta^{13}\text{C-C}_2$ (выделение областей бактериального и термогенного метана по [11]).

(до 3 м) кернов обратно-пропорционально интенсивности потока метана с нижних горизонтов донных отложений, т.е. чем выше поток термогенного газа снизу, тем ниже значение C_1/C_{2+} , и наоборот. Для того, чтобы наиболее точно оценить компонентный состав тяжелых углеводородных газов необходимы образцы осадка с высоким газосодержанием, где искажение компонентного состава углеводородных газов в результате процессов смешения и сегрегации будет минимально. Такие образцы были получены во время одного из погружений ГОА «МИР». В точке, где визуально наблюдалось одновременное выделение нефти и газа, был отобран керн осадка длиной 16 см с очень высокой газонасыщенностью (содержание метана уже на глубине 3,5 см составляет 40 мл/(л осадка), а градиент нарастания концентрации достигал 1200 (мл/л)/м). Результаты определения компонентного состава углеводородных газов, выделенных из данного керна, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Компонентный состав углеводородных газов

Интервал, см	Состав углеводородных газов, об.%					C_1/C_{2+}
	C_1	C_2	C_3	i- C_4	n- C_4	
1,5	99,94	0,06	н/о	н/о	н/о	1673,7
2,5	99,91	0,09	н/о	н/о	н/о	1136,3
3,5	99,71	0,19	0,10	н/о	н/о	345,0
4,5	99,64	0,23	0,13	н/о	н/о	279,8
6	99,56	0,26	0,17	н/о	н/о	227,9
8	99,40	0,27	0,24	0,08	0,02	165,7
10	98,60	0,38	0,50	0,39	0,13	70,6
12	97,90	0,38	0,56	0,66	0,51	46,5
14	97,80	0,36	0,47	0,63	0,73	44,4
16	97,90	1,05	0,33	0,43	0,30	46,5

На наш взгляд, именно эти данные наиболее правдоподобно могут характеризовать содержание C_{2+} в исходном термогенном метане из осадков нефтегазопроявления Горевой утес.

В 2010 году в одном из кернов, отобранном гравитационной трубкой на Посольской банке (станция Ver 10-01 St 10), был обнаружен метан, который можно классифицировать как термогенный. Среднее значение $\delta^{13}C-C_1$ ($\delta^{13}C_{\text{ср.}} = -46,6\text{‰}$; $\delta^{13}C_{\text{мин.}} = -50,0\text{‰}$; $\delta^{13}C_{\text{макс.}} = -42,6\text{‰}$) этого газа сопоставимо с аналогичным параметром для метана из осадков нефтегазопроявления Горевой утес. Однако по компонентному составу C_{2+} он резко отличался от последнего. Метан со станции Ver 10-01 St 10 содержит до 4,5 % этана, а более тяжелые гомологи присутствуют в следовых количествах.

В районе этой же станции были обнаружены ГГ двух видов. Первый представлял собой гранулированный материал с содержанием этана в ГГ газе 14,5 об.%, а второй — вертикально залегающие пластины ГГ с меньшим содержанием этана (5,7 об.%). Скорее всего, ГГ гранулированной формы имеют кристаллическую структуру КС-2. Ранее ГГ структуры КС-2, которые также содержали до 14% этана, были обнаружены в осадках грязевого вулкана К-2 [9, 12, 10] и также имели гранулярную текстуру.

Метан смешанного типа достаточно широко распространен на Байкале. Например, он встречается в осадках подводного Кукуйского каньона (структуры К-2, К-10), Посольской банке, структур Новосибирск и Санкт-Петербург, а также и в районе п. Голоустное (рис. 1).

В большинстве исследованных нами образцов газа смешанный метан имеет изотопный состав углерода, типичный для бактериального газа ($\delta^{13}C-C_1 = -69,5\text{‰} \div -52,6\text{‰}$), но содержит в качестве примеси этан термогенного ($\delta^{13}C-C_2 = -30,2\text{‰} \div -20,8\text{‰}$) происхождения (рис. 2, 3). Следует отметить, что согласно данным, недавно полученным А.Хачикубо [10] метан из осадков ГВ Маленький содержит примесь термогенного этана (рис. 3), поэтому в рамках схемы генетической типизации, предложенной А.Мильковым [11] его также можно отнести к смешанному типу.

Характерной особенностью байкальского метана смешанного типа является необычный, по крайней мере, для Байкала, компонентный состав C_{2+} . Гомологи метана представлены в основном этаном, причем в некоторых образцах его содержание достигает 3-4 об.%. Пропан присутствует в следовых количествах, а бутан без предварительного концентрирования ни в одной пробе смешанного газа обнаружить не удалось.

В районах озера, где происходит разгрузка метана как бактериального, так и термогенного генезиса отношение C_2/C_3 не превышает 93. Например, ГВ Маленький — 54 (мин. = 7; макс. = 93; N=5), ГВ Большой — 11 (мин. = 3, макс. = 27; N=6). На подводном Академическом хребте зафиксировано наименьшее значение C_2/C_3 (ср. = 1,98; мин. = 1,67; макс. = 2,93, N=5). Величина C_2/C_3 для пузырьков газа выделяющихся со дна озера в районе нефтегазопроявления Горевой утес составляет 2,75. Значение же C_2/C_3 в смешанном газе (Новосибирск, К-10, Голоустное, Посольская банка) варьирует от 230 до 1783.

Долгое время не удавалось понять, как образуется байкальский метан смешанного типа. Было очевидно лишь то, что получить газ, состоящий практически только из CH_4 и C_2H_6 путем простого смешения бактериального и обычного термогенного газа, который наряду с этаном содержит большое количество пропана и бутана, невозможно. Для этого нужен термогенный метан, который в качестве примеси содержит только этан, причем в большом количестве. Как было показано выше, такой газ был найден в осадках Посольской банки.

После этой находки удалось построить кривую смещения (рис. 2), которая вполне удовлетворительно описывает полученные экспериментальные данные.

Трудно ожидать, что в результате термогенного процесса, который не является селективным, образуется газ, состоящий только из метана и этана. На наш взгляд, CH_4 из осадков станции Ver-10-01 St 10 является продуктом неких постгенетических преобразований, которые существенным образом меняют компонентный состав C_{2+} . Например, это может произойти в результате биodeградации гомологов метана и их сегрегации при перемещении от источника в верхние горизонты осадка.

Известно [см. напр. 13], что часто в результате микробной деятельности происходит преимущественное потребление пропана и бутана. При этом бактериальной переработки метана и этана практически не наблюдается. В результате биodeградации пропана и бутана продукты реакции обогащаются изотопом ^{12}C , а остаточный компонент — изотопом ^{13}C , причем обогащение изотопом ^{13}C может достигать 20% [14]. Поэтому данные по изотопному составу углерода гомологов метана дают ценную информацию, которая позволяет судить о наличии или отсутствии процессов биodeградации C_{2+} . Нами было выполнено несколько определений $\delta^{13}\text{C}$ пропана в газе, выделенном из осадков некоторых структур, где происходит разгрузка метана смешанного генезиса (к сожалению, измерить $\delta^{13}\text{C}$ - C_3 газа из осадков станции Ver-10-01 St 10 не удалось).

Данные, приведенные на рис. 4, убедительно показывают, что пропан в исследованных пробах был подвержен бактериальной переработки, о чем свидетельствуют аномально высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ - C_3 . Увеличение $\delta^{13}\text{C}$ в ряду метан — пропан происходит практически по линейному закону. В неизменных же углеводородных газах аналогичная зависимость имеет форму экспоненты или, по крайней мере, приближается к ней. Такая форма кривой характерна, например, для газа из осадков нефтегазопоя Горевой утес, газ из ГГ из осадков Мексиканского залива [16] и Каспийского моря (ГВ Буздах) [15].

Можно предположить, что чрезвычайно низкое содержание бутана в байкальском метане смешанного типа также является следствием его биodeградации. Однако делать такое предположение при отсутствии данных по $\delta^{13}\text{C}$ - C_4 (получить такие данные вследствие

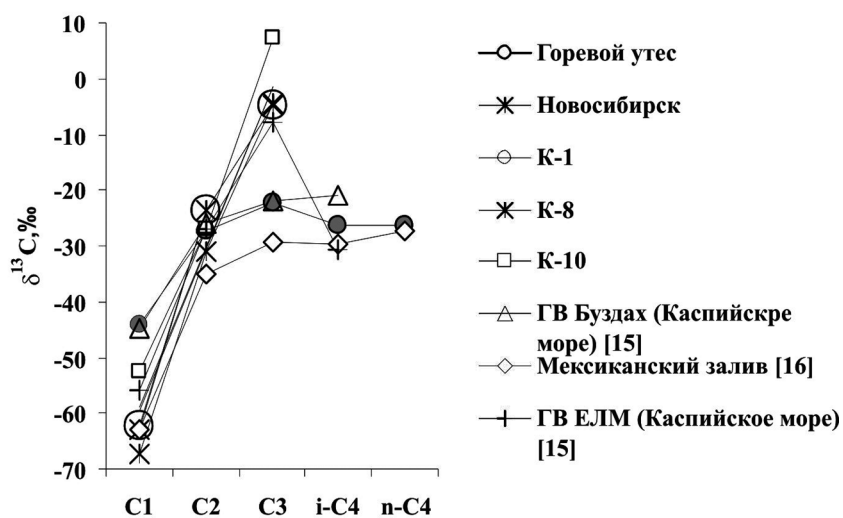


Рис. 4. $\delta^{13}\text{C}$ углеводородных газов.

чрезвычайно низкой концентрации бутана не удалось) нужно осторожно поскольку, встречаются ситуации, когда в процессе бактериальной переработки потребляется лишь пропан. Об этом, например, свидетельствуют изотопные данные, полученные авторами работы [15], при изучении ГГ из осадков ГВ ЕЛМ (Каспийское море).

Во время одного из погружений ГОА «МИР» в районе структуры Санкт-Петербург (глубина воды 1470 м) были отобраны пузырьки метана, выделяющегося со дна озера. Анализ полученных образцов показал, что газ имеет компонентный состав C_{2+} типичный для байкальского метана смешанного типа ($C_1/C_2 = 300$; пропан присутствует в следовых количествах, бутан отсутствует). Учитывая, что в местах пузырьковой разгрузки газа поток метана снизу очень высокий, полученные данные свидетельствуют о том, что биодегградация пропана происходит не в приповерхностных слоях осадка, а на более глубоких горизонтах донных отложений.

Выводы

1. В байкальских осадках присутствует метан бактериального и термогенного генезиса и метан смешанного (бактериальный+ термогенный) типа.

2. Образование байкальского метана смешанного типа происходит в результате смешения бактериального и термогенного газа, который был подвержен биодегградации с преимущественным удалением пропана и бутана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционного проекта РАН № 20.9, Интеграционного проекта СО РАН № 27 и проекта РФФИ № 10-05-92004-ННС_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмин М.И., Калмычков Г.В., Гелетий В.Ф. и др. Первая находка газогидратов в осадочной толще озера Байкал // ДАН. 1998. Т. 362, №5. — С. 141-143.
2. P. Van Rensbergen, M. De Batist, M. Klerks et. al. Sublacustrine mud volcanoes and methane seeps caused by dissociation of gas hydrates in Lake Baikal // Geology. 2002. V. 30, № 7. — P. 631-634.
3. Naudist L., De Batist M., Granin N., et. al. Distribution of gas seeps and mud volcanoes in Lake Baikal, Siberia // Geoph. Res. Abstracts. 2005. V.7, 06636.
4. Клеркс Я., Земская Т.И., Матвеева Т.В. и др. Гидраты метана в поверхностном слое глубоководных осадков озера Байкал // Докл. РАН. 2003. Т. 393, №6. — С. 822-826.
5. Хлыстов О.М. Новые находки газовых гидратов в донных осадках озера Байкал // Геология и геофизика. 2006. Т. 47, №8. — С. 979-981.
6. Granin N.G., Makarov M.M., Kucher K.M. et. al. Gas seeps in Lake Baikal — detection, distribution, and implications for water column mixing // Geo-Marine Letters. 2010. V. 30, №3-4. P. 399-409.
7. Хлыстов О.М., Горшков А.Г., Егоров А.В. и др. Нефть в озере мирового наследия // Докл. РАН. 2007. Т. 414, №5. — С. 656-659.
8. Большаков А.М., Егоров А.В. Об использовании методики фазово-равновесной дегазации при газометрических исследованиях в акваториях // Океанология. 1987. Т. 37, №5. — С. 861-862.
9. Калмычков Г.В., Егоров А.В., Кузьмин М.И. и др. Генетические типы метана озера Байкал // Докл. РАН. 2006. Т. 411, №5. — С. 672-675.
10. Nachikubo A., Khlystov O., Krylov A. et. al. Molecular and isotopic characteristics of gas hydrate-bound hydrocarbons in southern and central Lake Baikal // Geo-Marine Letters. 2010. V. 30, №3-4. — P. 321-329.
11. Milkov A.V. Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: A revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings // Organic Geochemistry. 2005. V. 36. — P. 681-702.
12. Kida M., Khlystov O., Zemskaya T., et.al. Coexistence of structure I and II gas hydrates in Lake Baikal suggesting gas sources from microbial and thermogenic origin. // Geophys Res Lett 33: L24603. doi:10.1029/2006GL028296.
13. Vandrer C., Cramer B., Gerling P., Jutta Winsemann. Natural gas formation in the western Nile delta (Eastern Mediterranean): Thermogenic versus microbial // Organic Geochemistry. 2007. V. 38. — P. 523-539.
14. James A.T., Burns B.J. Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations // American Association of Petroleum Geologist Bulletin. 1984. V. 68. — P. 957-960.

15. Ginsburg G.D., Soloviev V.A. Mud volcano gas hydrates in the Caspian Sea // Bulletin of the Geological Society of Denmark. V. 41. Copenhagen, 1994-03-30. — P. 95-100.

16. Sassen Roger, Milkov A.V., Ozgul E., Roberts H.H. et. al. Gas venting and subsurface charge in the Green Canyon area, Gulf of Mexico continental slope: evidence of a deep bacterial methane source?// Organic Geochemistry. 2003. V. 34. — P.1455-1464.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОТОКА ГАЗА НА ОБРАЗОВАНИЕ И ДИССОЦИАЦИЮ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДАХ

Капитонова Т.А., Стручкова Г.П.

*(Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН,
Якутск)*

ESTIMATION OF GAS FLOW PARAMETERS IMPACT ON FORMATION AND DISSOCIATION OF GAS HYDRATES IN THE MAINS

Kapitonova T.A., Struchkova G.P.

(V.P. Larionov Institute of Physical-Technical Problems of the North, SB RAS, Yakutsk)

The problems of modeling the formation of gas hydrates in linear pipelines, installed in the permafrost zone, taking into account the possible formation of man-made gas hydrates on walls and the impact on the environment have been considered. The selection of the appropriate flow parameters allows to minimize the level of thawing of the surrounding soil and the degree of hydrate formation on walls of the main. By adjusting the angle of the pipeline to the surface we can apply this model for the calculations of pipelines and pipeline facilities in an environment close to nature, i.e. taking into account the topography of the pipeline.

Для развития промышленного потенциала Дальнего Востока и Восточной Сибири необходима инфраструктура энергообеспечения, развитие энергетических систем и комплексов, предполагающих развернутую сеть магистральных нефте- и газопроводов.

Такое положение весьма оправдано, так как на долю этого региона приходится 20% разведанных запасов газа [1] и значительные объемы нефти. Проблема повышения надежности и безопасности эксплуатации магистральных трубопроводов для транспортировки природного газа особенно актуальна для районов Центральной Якутии, где при чрезвычайно низких температурах воздуха в зимнее время газ является основным источником энергии для систем тепло- и электроснабжения.

Стратегические сценарии развития энергетики и топливно-энергетического комплекса Республики Саха (Якутия) предполагают увеличение производства всех видов энергии, в том числе природного газа до 5 млрд м³ в год с одновременным усилением социальной направленности отраслей топливно-энергетического комплекса и газификацией населенных пунктов Центральной Якутии [2].

Прокладка магистральных трубопроводов в условиях криолитозоны имеет ряд особенностей, существенно снижающих надежность их функционирования. Низкие температуры окружающей среды (воздуха и грунта) способствуют созданию условий, благоприятствующих образованию газовых гидратов в магистральных трубопроводах, что существенно зат-

рудняет транспортировку газа, а в некоторых случаях может привести к серьезным авариям, вплоть до остановки газопровода.

Рассмотрим квазистационарную математическую модель теплового взаимодействия трубопровода с окружающим грунтом, основанную на допущениях трубной гидравлики. Все характеристики потока — давление, температура и скорость осредняются по свободному сечению, а вязкое трение сносится на стенки трубы. Теплообмен трубопровода с окружающей средой пропорционален разности температур, причем коэффициент пропорциональности вычисляется из полуэмпирической зависимости критериев Нуссельта, Рейнольдса и Прандтля:

$$Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{0.4}, \quad (1)$$

где $Nu = 2\alpha_k(R_0 - \xi) / \lambda$; $Re = 2M / \pi(R_0 - \xi) / \mu$.

Рассмотрим трубу длиной L , по которой движется газ (режим течения — турбулентный). Из-за нарастания гидратного слоя на стенках трубопровода его свободное сечение будет переменным. С течением времени толщина гидратного слоя меняется, что вызывает изменение температуры и давления в движущемся потоке, а также этот процесс влияет на температуру окружающей трубопровод среды.

Переходные процессы в газе не учитываются, так как масштаб времени выбран таким образом, что характерное время конвективного переноса t_0 значительно меньше и процесса намерзания $t_{0f}, t_{0f} \gg t_0$. В этом случае нестационарная модель становится квазистационарной и сводится к системе двух обыкновенных дифференциальных уравнений для температуры и давления [3]:

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{gL \sin \varphi}{T_0 Rv} - \frac{\sqrt{\pi} LM^2 RT_0 \psi}{4P_0^2 S_0^{2.5}} \frac{Tz}{PS^{2.5}}, \quad (2)$$

$$\frac{dT}{dx} = \frac{2\alpha_1 L \sqrt{\pi S_0}}{c_p M} \sqrt{S(T_r - T)} + \frac{\sqrt{\pi} LM^2 T_0 \psi R^2}{4P_0^2 S_0^{2.5} c_p} \frac{v^2}{S^{2.5}} - \frac{RL}{P_0} T \frac{dv}{dT} \left(\frac{P_0 g \sin \varphi}{T_0 Rv c_p} + \frac{\sqrt{\pi} M^2 T_0 \psi R^2}{4P_0^2 S_0^{2.5} c_p} \frac{v^2}{S^{2.5}} \right), \quad (3)$$

где x — координата вдоль оси трубы; v — удельный объем; S — площадь поперечного сечения, P — давление; T — температура; φ — угол наклона трубы к горизонту; ψ — коэффициент гидравлического сопротивления; M — массовый расход; c_p — теплоемкость газа; R — газовая постоянная; g — ускорение свободного падения.

Для реального газа уравнение состояния записывается в виде

$$v = \frac{zRT_0 T}{P_0 P}, \quad (4)$$

где $z = z(P, T)$ — коэффициент, учитывающий отклонение свойств реального газа от идеального, который определяется формулой Бертло:

$$z = 1 + \frac{9}{128} \frac{P_0}{T_0} \frac{T_c}{P_c} \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T_0^2} \frac{1}{T^2} \right) \frac{P}{T}, \quad (5)$$

где P_c и T_c — критические давления и температура.

В этом случае

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{1}{P} + \frac{27}{32} \frac{P_0}{P_c} \frac{T_c^3}{T^3} \frac{1}{T^3}. \quad (6)$$

Так как рассматривается магистральный трубопровод, проложенный в естественных условиях, то угол наклона может меняться от 0 до $40 \div 60^\circ$. Коэффициент теплоотдачи $\alpha_1 = \alpha_k$ в случае наличия гидратного слоя; $\alpha_1 = (1/\alpha_2 + 1/\alpha_k)^{-1}$ при отсутствии гидрата (здесь α_2 — коэффициент теплоотдачи от трубопровода в окружающую среду). Температура $T_r = T_g$ при отсутствии гидрата и $T_r = T_f$ при наличии гидратного слоя на стенках. Различие этих величин объясняется тем, что при появлении гидратного слоя температура на границе газ — гидрат будет равна температуре фазового перехода независимо от величины температуры на наружной стенке газопровода.

В случае если вокруг трубопровода грунт протаивает необходимо решать сопряженную задачу с учетом фазовых переходов в обеих средах.

Температура фазового перехода грунта считается постоянной, а фазового перехода газ — гидрат является функцией давления, которая описывается логарифмической зависимостью

$$T_f(P) = \beta_1 \ln P / 9.8 \cdot 10^4 + \beta_2, \quad (7)$$

где β_1 и β_2 — эмпирические коэффициенты (для метана $\beta_1 = 10$; $\beta_2 = 243.2$).

Алгоритм, решения поставленной задачи [3, 4], позволяет учитывать изменения свойств и теплофизических характеристик грунта, в котором проложен магистральный газопровод, что особенно актуально при расчете и прокладке трубопроводов по территории Республики Саха (Якутия). Так как трасса прокладки трубопровода проходит по болотам, курумам и горной местности, через речные переходы, зоны тектонических нарушений и находится под постоянной знакопеременной нагрузкой по температуре это приводит к развитию первоначально микро, а затем и макро трещин. Кроме того, воздействие газопровода на окружающую среду может провоцировать развитие термоэрозии и термокарстовых явлений.



Рис. 1
Образование гофра
на трубопроводе.

Анализ работы газопровода Мастах—Берге—Якутск, эксплуатирующегося более 30 лет в условиях криолитозоны, проложенного выше глубины сезонного промерзания-протаивания грунта, показал, что сезонное промерзание и протаивание грунта особенно в сложных инженерно-геологических условиях (болота, заболоченные местности, обводненные территории), негативно сказывается на устойчивости трубопровода и снижает надежность обеспечения населения газом. Сезонные колебания температур, особенно на заболоченных участках способствуют образованию на газопроводах гофр и выталкиванием его на поверхность (рис. 1), потере несущей способности, увеличению нагрузки на ось, а особо тяжелых случаях — разрыву металла труб (рис. 2). Например, натурные исследования газопровода Мастах—Бергэ—Якутск показали, что на некоторых участках (особенно в болотистых грунтах) образовались выходы газопровода на поверхность и его смещения на 1, 2 метра от первоначального положения.

Анализ повторяющихся аварий на магистральном газопроводе Мастах — Берге — Якутск показал, что, в основном, причинами аварий являлись заводские и технологические дефекты, но они становятся особо опасными на участках, где отмечается морозобойные трещины грунта, которые вызывают дополнительную динами-



Рис. 3. Распределение отказов и аварий газопровода Мастаах—Берге—Якутск.

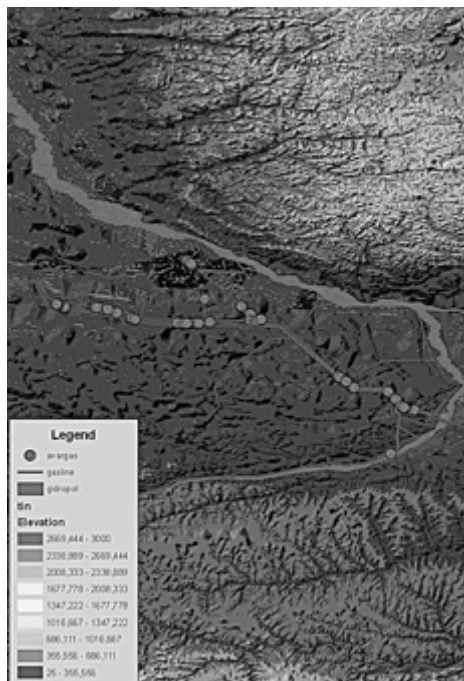


Рис. 2. Выход трубопровода на поверхность грунта с разрывом металла и потерей несущей способности.

ческую нагрузку, изменяя напряженно-деформируемое состояние газопровода. Таким образом, использование предложенной математической модели дает возможность рассчитать и предсказать наиболее опасные участки газопровода и моделировать последствия возможных аварий и экологических катастроф.

Работа выполнена при поддержке Программы междисциплинарных интеграционных исследований СО РАН, проект №116 и гранта РФФИ 09-08-98513 р_восток_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ларионов В.П., Петров Н.А., Гробман Ф. и др. О развитии нефтяной и газовой промышленности и создании нефтегазотранспортной структуры на Востоке России // Состояние и перспективы развития минерально-сырьевого комплекса Республики Саха (Якутия) в современных условиях. Материалы республиканской научно-производственной геологической конференции, 16-18 октября 2001 г., Якутск: Госкомгеологии РС(Я), 2002.
2. Корнев А. Общество потребления расширяет границы (Американские оценки перспектив развития мировой энергетики до 2025 г.) // Мировая энергетическая политика. 2005. №5. — С. 16-19.
3. Bondarev E.A., Kapitonova T.A. Mathematical model of gas hydrate formation during gas flow in pipes // Modeling, Simulation and Control. AMSE Press. 1989. V. 23, No.2. — P. 9-16.
4. Bondarev E.A., Kapitonova T.A. The influence of flow regime on ice formation in pipes // Modeling, Simulation and Control. AMSE Press. 1988. V. 1, No.1. — P. 1-10.

**О РОЛИ ГИДРОТЕРМОБАРИЧЕСКОГО БАРЬЕРА
В ЭВОЛЮЦИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ**

*Козлов С.В.
(ООО «ЛУКОЙЛ-ПЕРМЬ», Пермь)*

**ON THE ROLE OF TEMPERATURE -PRESSURE BARRIER
IN THE EVOLUTION OF GAS HYDRATES**

*Kozlov S.V.
(Open Company «LUKOIL-PERM», Perm)*

In this article presents a model of the origin of oil and gas, in which is determined a role of the hydrate reservoirs. By reason of row of the particularities in the development of Earth's biosphere, gas hydrate composition all get through the imperative temporary preservation. At achievement of the critical power of the sedimentary sorts in the protopool appears certain sequence of decomposition gas hydrate composition natural gas. From this time comes the main stage of oil and gas formation.

Трудную и интересную задачу задала природа, если на протяжении почти трех веков в научных кругах появляются и обсуждаются концепции происхождения нефти и газа. В этой жидкой и газообразной углеводородной цепочке в силу своего широкого распространения в последней четверти 20 века достойное место заняли газогидратные отложения. Таким образом, природа, меняя концентрацию УВ от «следов», до значительных объемов в виде местоскоплений выстроила стройную триаду: газ, жидкость, твердое вещество под общим названием — месторождения углеводородов.

На протяжении времени нахождения истины накоплен громадный фактический материал и в пользу органической и неорганической концепции происхождения нефти и газа. Аргументы в пользу каждой из теорий опубликованы и известны во многих десятках гипотез. Некоторые факты, считающиеся доказательством в пользу органической концепции, например: биомаркеры и оптическая активность, как на сегодня установлено, имеют место и в неживой материи, или могут быть унаследованы в последующей эволюции вещества.

Трудность разрешения вопросов связанных с происхождением нефти, природного газа и газогидратных залежей связана с одной стороны непрерывными превращениями и миграцией вещества по вертикали и латерали, так и колебательными движениями земной коры, приводящим к изменению Р-Т условий. С другой стороны, в круговороте углерода по масштабам геологического времени имеют место продолжительные остановки как исходного вещества, так собственно и углеводородов [1].

Все исследователи отводят ведущую роль тектоническим движениям земной коры в процессе нефтегазообразования. Результатом этих движений является опускание или поднятие определенных территорий с возникновением водных бассейнов или суши. Другим важным следствием тектонических движений является создание живых разломов, зон разуплотнения горных пород, т.е. проводящих каналов для жидких и газообразных флюидов.

Сегодня запасы углеводородного сырья в газогидратном виде (в основном метана, этана, пропана) и не углеводородного сырья также в газогидратном состоянии (это чаще азот, сероводород, углекислый газ) оцениваются как $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ м}^3$, что заметно превышает запасы топлива на Земле во всех остальных видах, вместе взятых. Причем на долю гидратов углеводородного ряда приходится более 90%. Есть основания предполагать широкое распрост-

ранение газогидратов (ГГ) во Вселенной. Имеющиеся данные свидетельствуют об условиях образования и существования ГГ почти на всех планетах Солнечной системы за редким исключением [2].

Газовые гидраты были впервые открыты новосибирскими учеными Ю.Макогоном, А.Трофимуком и другими. Первоначально научный мир воспринимал газогидраты как неправдоподобную экзотику. Однако, сейчас ситуация изменилась кардинально. В небольшой степени этому способствовало обнаружение больших массивов гидратов в океанических осадках и в арктической вечной мерзлоте. Интересной и практичной оказалась идея использовать эти запасы как богатый источник природного метана. В работу включились не только ученые, но и правительства, крупные энергетические компании США, Канады, Японии, Индии в надежде на возможную добычу топлива в своих прибрежных районах. По оценкам на дне океанов и морей на глубинах от 500 м до 8 км запасы метана в тысячи раз больше, чем в обычных месторождениях природного газа.

Природные газы, представляющие собой смесь различных компонентов, при определенных давлениях и температуре в присутствии воды образуют белые кристаллические вещества, названные гидратами. Гидраты образуют все известные газы, но природный газ состоит главным образом из метана и его гомологов, с небольшим содержанием азота, углекислого газа, сероводорода. Известны также месторождения природного газа, где не углеводородные компоненты преобладают над углеводородными. В структуре газогидратов молекулы воды образуют ажурный каркас (то есть решётку хозяина), в котором имеются полости. Эти полости могут занимать молекулы газа («молекулы — гости»). Молекулы газа связаны с каркасом воды ван-дер-ваальсовскими связями. В общем виде состав газовых гидратов описывается формулой $M \cdot n \cdot H_2O$, где M — молекула газа-гидратообразователя, n — число молекул воды, приходящихся на одну включённую молекулу газа, причём n — переменное число, зависящее от типа гидратообразователя, давления и температуры. В настоящее время известно, по крайней мере, три кристаллические модификации газогидратов [3].

Только факты:

— Нефть чаще всего обнаруживается в осадочных породах или осадках морского происхождения или рядом с ними в породах не осадочного генезиса. В последние годы в Китае открыты залежи нефти в континентально-озерных, дельтовых отложениях. Таким образом, среда осадконакопления должна быть водной — субаквальной. Но и этот факт, как будет показано далее, характеризует только один из возможных сценариев.

— На сегодня в мире открыто более 500 месторождений и нефтегазопроявлений ниже осадочного чехла в породах фундамента, где сосредоточено около 15% доказанных запасов нефти. На известных месторождениях (Белый тигр, Хасси-Мессауд и т.д.) продуктивные толщи представлены породами различного возраста и состава. В первом случае это мезозойские гранитоиды, во втором — кембрийские кварцитопесчаники. Мощность продуктивной зоны на месторождении Белый Тигр в гранитах составляет более 1600 м! Породы несут явные следы вторичных преобразований, особенно цеолитизации [4].

— Более детальный анализ показывает, что границы крупных и уникальных месторождений в породах фундамента и осадочного чехла обусловлены крупными деформациями земной коры. А приуроченность их к определенному резервуару, это заслуга емкостных характеристик пород, благоприятных тектонических условий и действия множества других факторов [5].

Не всегда биогенная концепция дает объяснение по локализации огромных скоплений

углеводородов в определенных районах на одном двух месторождениях с учетом наличия исходного органического вещества.

— Химический состав нефти по регионам сильно отличается в зависимости от места нахождения. Такое разнообразие физико-химических свойств нефти трудно объяснить только стадиями диагенеза органического вещества при однотипном практически исходном ОБ сапропелевого состава. Тем более что воспроизвести на сегодня весь биогенный цикл синтеза нефти из ОБ никто не смог ни теоретически, ни экспериментально.

— Выводы, сделанные В.В.Поспеловым в работе [6], достойны того, чтобы их в тезисной форме привести практически полностью: нефтегазоносность фундамента отмечается в платформенных областях и в межгорных впадинах. Гидродинамическая связь залежей фундамента и чехла присуща большинству известных месторождений. Практически все открытые месторождения УВ связаны с зонами региональных несогласий и приурочены к погребенным положительным структурам (выступам), расположены вблизи разломных дислокаций, где выражена неотектоническая активность. Преимущественно в породах фундамента содержатся нефтяные залежи, часто недонасыщенные газом. На долю чисто газовых залежей приходится менее 10%. Нефть и газ содержатся во вторичных порах и трещинах, образующих за счет длительных тектонических процессов и вторичных изменений. Большинство залежей нефти (более 60%) находятся в гранитоидных и метаморфических породах

— Исследователи Вашингтонского института Карнеги (2009 г.) провели уникальный эксперимент с использованием алмазных наковален, выдерживающих огромные давления. Геофизики создали условия соответствующим верхним слоям мантии вблизи нижней границы земной коры (давление в 20 тысяч атмосфер и температура в диапазоне от 700 до 1500 градусов Цельсия), поместив внутрь рабочей области наковальни метан. Изучив спектральный состав углеводородов после эксперимента исследователи обнаружили, что в рабочей области наковальни образовались более тяжелые углеводороды — этан, пропан и бутан, а так же водород и углерод. Если же аналогичный эксперимент провести с более тяжелым углеводородом — этаном, в результате воздействия высоких температур и давлений образуется метан. Такая обратимость реакций — образование при высоких давлениях и температурах этана из метана и наоборот — говорит о том, что процессы взаимных превращений углеводородов и образование водорода с углеродом не требует наличия исходных веществ в органической форме, а значит, тяжелые углеводороды в составе нефти могли образоваться не из сложных органических молекул животного или растительного происхождения, а напрямую, из метана. К выводам сделанным исследователями можно добавить следующее: при данных условиях термодинамически устойчив, остается метан.

— Если имеются некие пограничные термобарические условия, отвечающие такой области устойчивости, то гидратные отложения при достаточном количестве газа и воды рано или поздно образуются. Нужно заметить, что очень часто в силу кинетических факторов и при создании необходимых термодинамических условий реакция образования гидратов сразу не протекает до конца и требует длительного времени. Вместе с тем, разложение гидратов обычно происходит более легко, чем образование. Разложение происходит не сразу, и гидраты могут храниться очень большое время за счет эффекта самоконсервации. При достижении критических условий в местоскоплении ГГ, в первую очередь температуры, начинается обвальная процесс разложения газогидратов.

— Смеси идеальных газов характеризуются аддитивностью парциальных давлений и парциальных объемов. Это означает, что каждый газ в смеси ведет себя так, как если бы он в данном объеме был один. На рис. 1 показаны кривые гидратообразования основных компонентов природного газа.

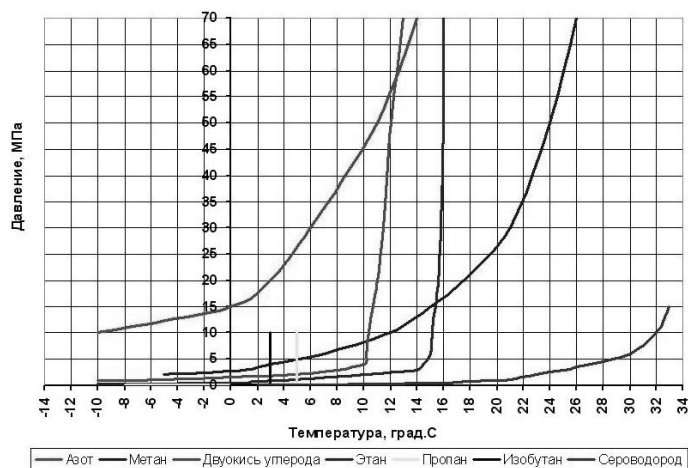


Рис. 1. Зависимость равновесных параметров гидратообразования компонентов природного газа.

Вывод первый. В эволюции биосферы Земли в силу ряда особенностей практически все гидратообразующие компоненты проходят через обязательную временную консервацию, которая может продолжаться многие десятки миллионов лет.

Как правильно отметил Анатолий Нестеров, процесс гидратообразования служит как бы геохимическим барьером на пути выброса тепличного газа, в частности метана, в атмосферу.

Важные следствия по геологическому разрезу возникают при разложении газогидратных отложений. Известно, что при разложении 1 м^3 ГГ выделяется около 0.8 м^3 воды. Причем минерализация этой воды приближается к пресной. В связи с этим, по разрезу должна возникать гидрохимическая инверсия или реликтовые поля, чем ближе к ядру палеогазогидратной залежи, тем меньше растворенных солей должно быть в подземных водах. Данное замечание важно при выработке нефтегазопоисковых критериев.

Гидратные отложения при контактах с высокоминерализованной водой, в которой можно выделить гипотетические соли CaCl_2 , NaCl , MgCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , являются активными ингибиторами гидратообразования. С учетом среднего количества растворенных солей в водах мирового океана ($\approx 30\text{ г/л}$) суммарное воздействие солей понижает температуру гидратообразования примерно на 2 градуса по сравнению с процессом, где присутствует пресная вода.

Еще одно замечание. При наличии в составе газа CO_2 и H_2S гидраты образуются более активно по сравнению с газом, не содержащим этих компонентов. То есть, растворенные соли в воде и наличие кислых компонентов в газе существенно сдвигают равновесные условия гидратообразования в сторону более низких температур при одном и том же давлении. Данный факт «сдвижки» равновесных условий гидратообразования, безусловно, необходимо учитывать при выработке нефтегазопоисковых критериев.

Условия образования и разрушения палеогазогидратной залежи (ПГЗ) находятся из соотношения P-T условий. Термобарические условия при образовании ПГЗ, в свою очередь, есть функция глубины водного бассейна. Температура придонных осадков, как показывает палеореконструкция, находится в интервале от 0 до $+5^\circ\text{C}$. Давление определяется весом столба жидкости морского (про)бассейна средней минерализацией 30 г/л плотностью 1022 кг/м^3 . Для данных условий выполнена палеотермобарическая реконструкция образования газовых гидратов с определением верхнего интервала палеоглубин в придонных от-

ложениях с учетом поступления газа и наличия свободной воды. На примере равновесных параметров гидратообразования азота определена глубина моря соответствующая данному интервалу температур. Получены следующие данные. При глубине моря более 2590 м гидраты образуются всегда. При глубине моря менее 1420 м гидраты не образуются. Азот в последнем случае растворяется в воде и дегазируется частично в атмосферу. При достижении некоторой критической температуры (палеотемпературы — $T_{п}$) с учетом палеогеотермического градиента (ПГГ) в толще осадочных пород начинается этап разрушения погребенной ПГЗ.

$$T_{п} = T_{н.с} + H_{г.п} * ПГГ, \quad (1)$$

где $T_{п}$ — палеотемпература на глубине H , °С; $T_{н.с}$ — температура нейтрального слоя, °С; $H_{г.п}$ — мощность перекрывающих горных пород (осадков), м; ПГГ — палеогеотермический градиент, °С/м.

В расчетах принимаем значение палеогеотермического градиента 0.020—0.025°С/м. Температура нейтрального слоя равна палеотемпературе образования ПГЗ. Тогда решая выражение (1) относительно мощности перекрывающих горных пород получим следующую формулу:

$$H_{г.п} = (T_{п} - T_{пгз})/ПГГ, \quad (2)$$

где $T_{пгз}$ — палеотемпература образования ПГЗ, °С. Обозначив разность $(T_{п} - T_{пгз}) = \Delta T$ — необходимый прирост температуры, при которой ПГЗ входит в зону метастабильного состояния с учетом равновесных параметров гидратообразования индивидуальных компонентов природного газа. Тогда окончательное выражение:

$$H_{г.п} = \Delta T/ПГГ. \quad (3)$$

С учетом выше сделанных замечаний для азота выполнен расчет (табл. 1).

Таблица 1

Палеотермобарическая реконструкция гидратообразования азота

Равновесная температура гидратообразования (Т), °С	Равновесное давление гидратообразования (Р), МПа	Глубина моря (Н), м	ΔT , °С	Нг.п, м при ПГГ=0.025 °С/1 м	Нг.п, м при ПГГ=0.02 °С/1 м
0	14.5	1420	1.2	60	50
1	15.0	1470	1.4	70	56
2	16.5	1620	2.3	115	92
3	20.0	1960	3.3	165	132
4	23.5	2300	4.5	225	180
5	26.5	2590	6.0	300	240

Как следует из расчетов при палеогеотермическом градиенте равном 0.02—0.025°С/м ПГЗ попадает в зону разрушения при достижении мощности перекрывающих пород 50—300 м. Понятно, что при глубине моря >2590 м, когда гидраты образуются всегда, мощность перекрывающих горных пород, когда ПГЗ попадает в зону разрушения должна достичь 500—700 м. Существование водного бассейна глубиной более 1420 м в рифей-вендское время имело место на юго-западе территории Пермского края в зоне развития Калтасинского авлакогена, по палеозойскому осадочному чехлу на Башкирском своде.

Подобные расчеты выполнены для метана, этана, пропана, изобутана, сероводорода и двуокси углерода. Результаты расчетов отражены на диаграмме (рис. 2).

Метан — самый распространенный углеводородный газ. Равновесная кривая параметров гидратообразования метана существенно отличается по Р-Т условиям от азота. Прежде всего, указанным критическим условиям соответствуют более малые глубины водного бассейна 245-500 м. Мощность осадочных горных пород, при которой начинается разрушение

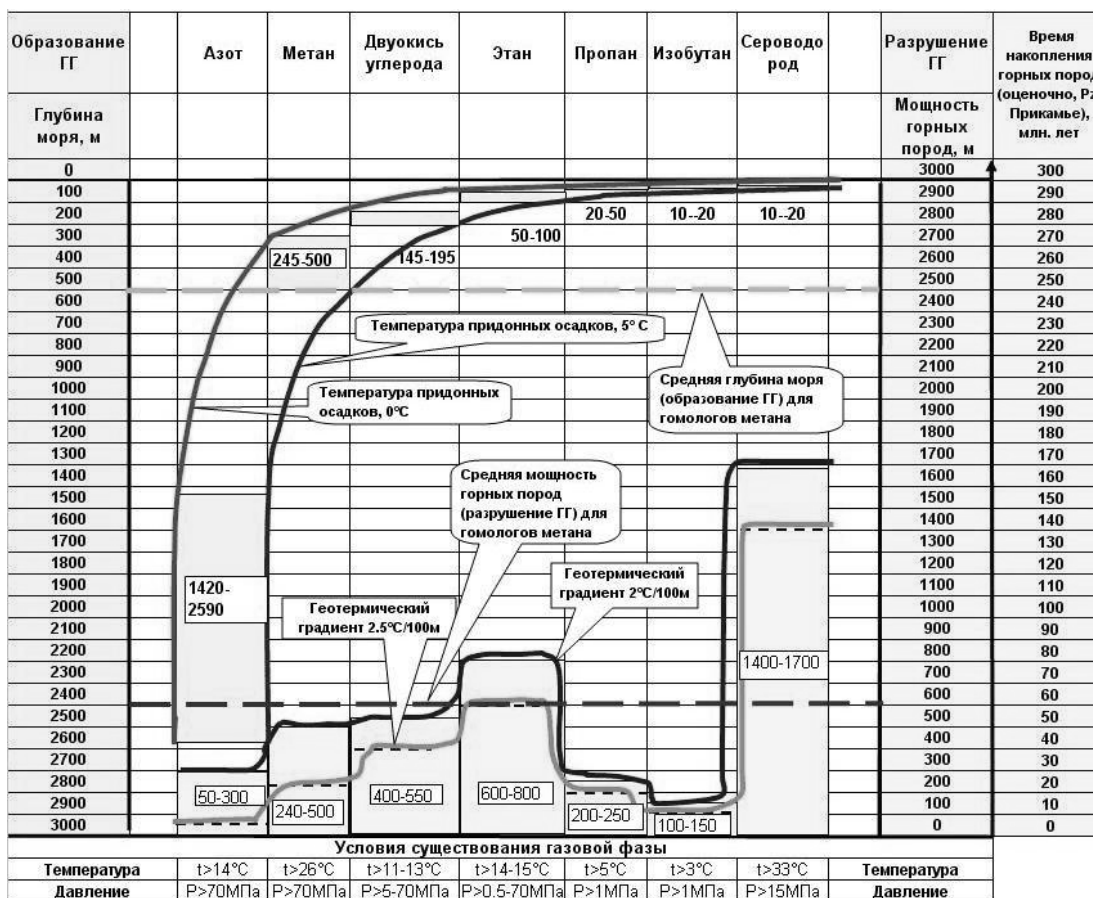


Рис. 2. Диаграмма образования и разрушения газовых гидратов (ГГ) основных компонентов природного газа при температуре 0+5°C в зависимости от глубины моря и мощности осадочных горных пород.

ПГЗ составляет 240-500 м. Указанным критическим глубинам морского бассейна соответствует большая территория Пермского края. Это, прежде всего внутренняя прибортовая зона ККСП.

Этан переходит в гидратное состояние при глубинах морского бассейна 50-100 м. При температурах более 15-16°C гидраты не образуются. Такая температура соответствует накопившейся мощности осадочных пород более 600-800 м.

Пропан. При температуре более 5°C и любом реальном давлении газогидратные отложения существовать не могут. При температуре менее 5°C пропан связывается в газогидратное состояние, что соответствует глубине водного бассейна 20-50 м. При достижении мощности осадков 200-250 м пропановая газогидратная залежь переходит в газовую фракцию.

Изобутан. При температуре более 3°C и любом реальном давлении газогидратные отложения существовать не могут. При температуре менее 3°C пропан связывается в газогидратное состояние, что соответствует глубине водного бассейна 10-20 м и более. При достижении мощности осадков 100-150 м изобутановая газогидратная залежь переходит в газовую фракцию.

Двуокись углерода переходит в гидратное состояние при глубинах морского бассейна 50-

100 м и более. При температурах более 15-16°C гидраты не образуются. Такая температура соответствует накопившейся мощности осадочных пород более 600-800 м.

Сероводород. Распространенный индикатор среди не углеводородных газов. Равновесная кривая гидратообразования сероводорода аномально отличается от других газов. Для начала образования ПГЗ в интервале температур от 0 до 15°C достаточно глубины моря 10-50 м, т.е. самое мелководье. Если после образования ПГЗ с большим содержанием сероводорода происходит подъем территории, то ПГЗ разрушается с выделением сероводорода в атмосферу или в силу высокой растворимости данного газа в воде происходит сероводородное заражение воды. Если после образования ПГЗ идет очень длительное опускание территории с накоплением значительной мощности осадочных горных пород мощностью более 1400-1700 м (температура более 33°C) идет разложение ПГЗ.

С глубиной в пределах осадочного чехла содержание сероводорода в составе газа, как правило, возрастает линейно или ступенчато. Дискретное повышение сероводорода указывает на циклы образования-разрушения ПГЗ. В частности, в пределах Юрюзано-Сылвенской депрессии в составе газа содержание сероводорода растет линейно от 0.001% об. до 3% об.

В абиссальной зоне, на материковом склоне и в мелководной части морского бассейна в силу особенностей осадконакопления накапливаются различные мощности осадков, в т.ч. и мощности будущей покрывки. Общее равномерное опускание территории приводит к тому, что при достижении мощности осадочных пород около 500 м в протобассейне возникает некая последовательность разложения гидратообразующих компонентов природного газа: сначала в газовую фазу переходит азот. Потом в газовую фазу переходит пропан-бутановая фракция, далее самый распространенный газ — метан, потом — двуокись углерода. В последнюю очередь из гомологов метана идет разложение этана. Самым устойчивым в представленном ряду является сероводород. Понятно, что представленная схема отражает общие тенденции в условиях равномерного опускания территории. Согласно данной последовательности разложения ПГЗ возникают как следствия вариации по химическому составу нефтяного и природного газа по месторождениям УВ. В первую очередь это касается содержания азота и сероводорода. Для азота индикативной характеристикой образования ПГЗ является глубина водного бассейна, для сероводорода разрушение ПГЗ определяет мощность горных пород. Таким образом, факторами нефтегазоносности, или движущими силами и условиями контролирующими процессы формирования — разрушения ПГЗ выступают тектонические критерии определяющие неравномерность подъема и опускания территории, а также литологические — определяющие характеристики покрывки и коллектора. Если мощность флюидопора недостаточна или сплошность ее нарушена, то идет разрушение и дегазация УВ. В связи с этим вырисовывается еще один нефтегазопроисходный критерий исходя из палеогеографических реконструкций развития определенного бассейна. Так по месторождениям УВ Пермского края и сопредельным регионам прослеживается четкая зависимость уменьшения содержания азота от 70 до 3% об. растворенного в нефти и в газе газовых шапок от платформенной области в сторону Предуральского прогиба, что соответствует представленной модели.

Вывод второй. Появление жидкой фракции является важным и достаточным условием в генезисе УВ. На глубинах 10-20 км в земной коре, исходя из критических параметров, в первую очередь температуры, уже могут существовать жидкая и паровая фазы УВ. Это, в первую очередь, пентан-гексановая фракция. Известно также, что в области высоких давлений жидкости становятся более летучими.

Глубинные разломы и зоны разуплотнения рассматриваются многими исследователями как проводящие каналы дегазации мантии, по которым газовые струи мигрируют через

глубокие части земной коры с последующим вертикальным и латеральным проникновением в приразломные поднятия.

Зародившаяся придонная газогидратная залежь как «гриб» разрастается по площади и толщине до масштабов будущих месторождений и более. Поступающие новые порции флюидов в т.ч. по диффузной схеме увеличивают объем и создают площадной характер распространения ГГ. На определенном этапе сами газогидратные отложения начинают выполнять роль локальной покрывки препятствуя в первую очередь вертикальной миграции жидких и газообразных УВ. Так возникает газогидратная прозалежь, сохранность которой заложена в свойствах газогидратных отложений, выполняющих функцию покрывки, а условия консервации обеспечиваются текущими Р-Т условиями. Скорость накопления гидратных отложений, в палеозалежи по данной схеме довольно высокая. Представляется, что ресурсы УВ 1 млрд м³ по газу формируются по геологическим меркам за небольшой промежуток времени 1000-10000 лет. Для сравнения, за указанное время накапливаются первые сантиметры осадочных горных пород, которые при такой мощности не могут выполнять роль надежной покрывки.

Важный генетический признак в представленной схеме приобретают доманиковые отложения в образовании ПГЗ. Данный комплекс пород в Прикамье принято рассматривать как основной нефтегазоматеринский. Комплекс представлен аргиллитами с повышенным содержанием ОВ. Известно, что для процесса гидратообразования важную роль отводится наличию центров кристаллизации. Такую роль идеально выполняют глинистые частицы. Для пелитовых фракций характерна максимальная удельная площадь поверхности частиц и влагоемкость достигающая 60-80%. Поэтому, глинистые толщи из которых выжимание свободной воды заканчивается в основном при мощности пород до 800 м, идеально аккумулирует ПГЗ.

При достижении метастабильных условий полигидратные отложения высвобождаются из «клетки» и продукты разложения, в газоструйном состоянии создав давление, превышающее иногда горное, мигрируют в выше лежащие породы.

Вывод третий. В осадочном чехле продукты разложения газогидратной прозалежи в газожидкостном струйном состоянии достигают биогенных толщ, содержащих органическое вещество и биохимические газы. Здесь в результате биогеохимических реакций продукты разложения ГГ соединяются с ОВ, что приводит к образованию УВ нефтяного ряда. С этого момента и наступает главный этап, который принято называть главной фазой нефтегазообразования.

Газогидратные залежи являются некими аккумуляторами углеводородного вещества, которые в силу изменений Р-Т условий начинают разряжаться и подпитывать будущие залежи нефти и газа.

С учетом выше обозначенных критериев, исходя из возможных сценариев развития территории нефтегазоносности, выполнена палеорекострукция крупных структурных элементов Пермского края. При анализе привлекалась следующая информация: в первую очередь это условия образования, сохранения и разложения газогидратных отложений, увязанные с термобарическими условиями в разрезе геологического времени развития территории. Как обязательные составляющие привлекались данные о тектонической активности, наличия или отсутствия живых и залеченных разломов, зон разуплотнения в осадочном чехле и нижнем структурном этаже пород фундамента. Важное значение в предложенной схеме исследования уделено наличию покрывки, обеспечивающей сохранность залежей нефти и газа, региональным наклонам флюидопроводящих толщ, определяющих латеральное перераспределение нефти и газа в осадочном чехле.

Перспективы вендских и отчасти рифейских отложений в региональном плане связаны с зоной сочленения Кунгурско-Красноуфимского выступа и Калтасинского авлакогена по линии Дороховское, Кокуйское, Гарюшкинское месторождения, а также по линии Дороховское, Шагиртско-Гожанское месторождения в зоне сочленения беломорид и корелид в южной части Калтасинского авлакогена. В качестве высокоперспективных участков, в первую очередь, выделяются площади распространения месторождений, где нефтеносны только девонские отложения. Для этих зон (около 20 участков), характерно наличие нескольких десятков выявленных разломов субширотного и субмеридионального простирания, сформировавшихся в верхнем протерозое и активизировавшихся в палеозое, местами в мезо-кайнозое.

Полученные данные подтвердили правильность выбранных нефтегазопроисхождения критериев и модели генезиса УВ. Стало очевидно, что все следствия флюидодинамических процессов, происходящих в системе фундамент — осадочный чехол, в виде месторождений нефти и газа аккумулируются в осадочном чехле или в породах фундамента, пройдя обязательный путь миграции, генерации, аккумуляции и рассеяния УВ. Все три параметра давление, температура и время взаимообусловлены, но и частично взаимозаменяемы в своем воздействии на течение процессов гидратообразования и на их следствия гидраторазрушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Родкин М.В. В кн.: Дегазация Земли и генезис углеводородных флюидов и месторождений. — М.: ГЕОС, 2002.
2. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. — М.: Недра, 1992. — 236 с.
3. Дядин Ю.А. Супрамолекулярная химия: Клатратные соединения // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. №2.
4. Гаврилов В.П., Дзюбло А.Д., Поспелов В.В. и др. Геология нефти и газа. 1995. №4.
5. Индукаев Ю.В. Неорганическая (эндогенная) концепция генезиса нефтяных и газовых месторождений и необходимость расширения набора поисковых признаков, позволяющих прогнозировать новые нефтегазонасыщенные площади. — Новосибирск: СНИИГГ и МС, 2004.
6. Поспелов В.В. Кристаллический фундамент: геолого-геофизические методы изучения коллекторского потенциала и нефтегазонасыщенности. — М.: РГУ нефти и газа И.М. Губкина, 2005.

СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЯНОГО И ПРИРОДНОГО ГАЗА

Козлов С.В.

(ООО «ЛУКОЙЛ-ПЕРМЬ», Пермь)

DISPOSAL OF OIL AND NATURAL GAS

Kozlov S.V.

(Open Company «LUKOIL-PERM», Perm)

This article presents the recycling process of oil (natural gas) by force of conversion to the hydrated state, in which it can be kept and transported to a consumer. Creation of the certain temperature and pressure condition gives an opportunity to produce not only the recycling of oil and nature gas, but to separate off gas mixtures: hydrocarbon and not hydrocarbon components can be taken. This technology is an alternative energy resource in the case of burning issue of fuel depletion.

Предложенная технология, известная в научных кругах на отечественном уровне в качестве действующих проектов, к сожалению, никак не реализована.

Предлагаемая технология предусматривает способ утилизации нефтяного (природного

газа) путем перевода его в гидратное состояние, в котором «гидратный куб» храниться и транспортируется до потребителя газа. В конечной точке изменение термобарических условий приводит к тому, что «гидратный куб» разлагается на газ и воду. Технология предполагает несколько циклов и основывается на свойствах различных газов переходить в гидратное состояние при различных Р-Т условиях.

В нулевом цикле при наличии в газе кислых компонентов известными методами удаляются сероводород и углекислый газы.

В первом цикле газовая смесь как «гость», проходящая через технологический «гидратный куб», в котором затворен раствор «хозяина», (например: конденсата или глинистого раствора с водой), заключенного в ячеистую структуру, где при заданных термобарических условиях переходят в гидратное состояние пропан-бутан-гексановая фракция. Далее газовая фаза переходит во второй технологический цикл. Здесь из газовой фазы в гидратное состояние переходит метан. В третьем блоке в гидратное состояние переходит этан. В четвертый блок поступают не углеводородные газы: гелий, водород, азот. При необходимости, когда не требуется разделения смеси на фракции, циклы с нулевого по третий, можно объединить в единый цикл или другие возможные комбинации.

Таким образом, в предложенном технологическом цикле практически реализуется несколько химико-технологических процессов.

1. Утилизация нефтяного (природного) газа.
2. Разделение смеси газа на углеводородные и не углеводородные составляющие на четыре большие фракции:
 - метановая;
 - этановая;
 - пропан-гексан-бутановая;
 - азотная.

Процесс утилизации нефтяного газа в отличие от стандартного — непрерывного, становится дискретным — прерывным: поступление газового сырья в технологические «гидратные кубы» до полного заполнения, переключение газового потока на резервные кубы, хранение, транспортировка продукции до потребителя.

Данная технология особенно актуальна при разработке малых нефтяных месторождений вдали от газовых коммуникаций, где другие известные технологии не всегда экономичны. Так для условий Пермского края на сегодня имеется около двадцати недропользователей, разрабатывающих более тридцати малых и средних нефтяных месторождений, где вопросы использования попутного газа практически не решены. Тем более что в пределах Пермского края ресурсы не утилизированного нефтяного газа по всем предприятиям сегодня превысили 150 млн м³/год.

При оценке ресурсов газа одного среднего малого месторождения, на котором добывается 50-100 т нефти в сутки при газовом факторе 50-250 м³/т, количество растворенного газа составит 2.5-25.0 тыс. м³ газа в сутки. Содержание углеводородных газов по большинству разрабатываемых месторождений в смеси составляет около 80-90 об.%. В западном направлении края в газовой смеси закономерно возрастает содержание азота до 50-60 об.%.

Еще ряд цифр. При испарении пропан-бутановой смеси в жидком состоянии объемом 1 м³ в паровое (газообразное) состояние испаряется около 275 м³ газа. При разложении «гидратного куба» такого же объема выделяется по разным оценкам около 150-180 м³ газа, т.е. количество выделения газовой составляющей из равных эффективных объемов, находятся в соотношении одного порядка, примерно 2:1.

Разложение гидратов обычно происходит более легко, чем образование, но в случае гидратов углеводородов при температурах ниже 0°С в области относительно невысоких давлений, где они метастабильны, разложение происходит не сразу и гидраты могут храниться долгие годы за счет эффекта самоконсервации [1].

Газовые гидраты являются единственным пока широко не разрабатываемым источником природного газа на Земле, который может составить реальную конкуренцию традиционным месторождениям. Значительные потенциальные ресурсы газа в гидратных залежах надолго обеспечат человечество высококачественным энергетическим сырьем. При современном уровне потребления энергии, даже если мы сможем использовать только 10% ресурсов газогидратов, мир будет обеспечен высококачественным сырьем для экологически чистой выработки энергии на 200 лет. Приоритет в открытии природных газовых гидратов принадлежит российским ученым.

Природа подсказывает, что процессы газогидратообразования могут быть широко использованы в различных отраслях человеческой деятельности, в частности для хранения больших объемов газа, в технологиях очистки и разделения газов, бескомпрессорном создании высоких давлений. Выдвинуты также идеи о захоронении парниковых и токсичных газов в форме газогидратов на дне Мирового океана с целью оздоровления экологической ситуации на Земле. Газовые гидраты используют при опреснении морской воды, хранении газов в виде гидратов, разделении многокомпонентных газовых и жидких смесей, при транспорте природного газа в виде гидратной пульпы, для ликвидации туманов. Свойства природного газа в определенных условиях образовывать твердые соединения активно используются в сфере новых технологий. Норвежские исследователи, например, разработали технологию преобразования природного газа в газогидрат, позволяющую транспортировать его без использования трубопроводов и хранить в наземных хранилищах при нормальном давлении (газ при этом преобразуют в замороженный гидрат и смешивают с охлажденной нефтью до консистенции жидкой глины).

Исследование газовых гидратов считается на сегодняшний день наиболее перспективным технологическим направлением газовой промышленности. Оно подразумевает вывод газовых технологий на принципиально новый качественный уровень за счет привлечения научно-технических достижений из разных областей науки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды; нефть и газ; углеводороды и жизнь. Материалы Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения академика П.Н. Кропоткина, 18—22 октября 2010 года, г. Москва. — М.: ГЕОС, 2010. — 712 с.

ГИДРАТНАЯ ОСУШКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Корнеев Б.В.

(Тюменский государственный нефтегазовый университет, Тюмень)

DEHYDRATION OF HYDROCARBON GAS USING GAS HYDRATES

Korneev B.V.

(Tyumen State Oil and Gas University, Tyumen)

The report reviews background introduction in essence new technology the conditioning of hydrocarbon gas, as well as increased research into the kinetics of hydrate formation.

Analyzed the formation of gas hydrates, which includes two stages:

1. nucleation of crystallization;
2. crystalhydrate growth around the nuclei.

The shown favorable conditions for hydrate formation and the factors influencing the acceleration of hydrate formation and its further growth.

On the example of the hydrate formation plugs in the pipeline, are shown drying method using a hydrocarbon gas hydrates.

The scheme of the method of gas drying hydrate, with the use of means to accelerate the of hydrate formation.

The recommendations are given on the introduction of innovative hydrate technologies to more stable operation of the gas industry.

Предпосылки. Природный газ в энергобалансе нашей планеты занимает все больше места. Это один из главных источников энергии. Чем выше развита страна, тем выше доля природного газа в её энергопотреблении. При развитии газодобывающей промышленности, возникла проблема газовых гидратов, которые осложняют технологии добычи, транспорта, хранения и переработки газов, так как газы всех известных месторождений углеводородов в определенных термобарических условиях вступают в соединение с водой и образуют газовые гидраты, скапливающиеся в различных системах трубопроводов.

Несмотря на то, что предложенные методы борьбы с гидратами обеспечили стабильную работу газодобывающей промышленности, тем не менее, затраты, связанные с предупреждением и ликвидацией гидратов, весьма значительны. Нет ни одного месторождения, на котором не предусматривались бы меры по предупреждению образования гидратов.

К стабильной работе газодобывающей промышленности относится не только бесперебойная добыча углеводородного сырья. Но и высокая подготовка углеводородов к дальнейшему транспорту.

Сейчас добыча газа перемещается в более северные, весьма отдаленные районы, находящиеся на значительном расстоянии от крупных потребителей газа. Поэтому перед подачей газа в магистральный трубопровод и потребителям, необходимо внедрение принципиально новых методов подготовки газа.

В настоящее время приходится решать задачи, связанные с предупреждением образования гидратов во всем комплексе системы обустройства месторождений природных газов, в системах магистральных газопроводов, подающих газ на сотни и тысячи километров, а иногда и в системах распределения газа у потребителей. Кроме того, необходимо решать задачи предупреждения образования гидратов в ряде технологических процессов переработки газов.

К сожалению, еще недостаточно используются свойства газов вступать в соединение с водой и образовывать гидраты, хотя целый ряд способов использования гидратов является конкурентоспособным с существующими. Одной из причин такого положения является малоизученность свойств газовых гидратов [1].

Процесс образования гидратов газов. Образование гидратов начинается с появлением центров кристаллизации, и определяется условиями такой взаимной ориентации молекул воды и газа-гидратообразователя, в условиях которой они могут образовывать центры кристаллизации критической величины при данном значении кинетической энергии теплового движения, когда по мере понижения температуры наступает момент равновесия ориентирующих и разрушающих сил.

Начало гидратообразования можно рассматривать как переход от точки равновесия сил

к области, в которой преобладают ориентирующие силы взаимного притяжения молекул над разрушающими силами теплового движения молекул, препятствующих их взаимной ориентации.

Процесс образования гидратов газов состоит из следующих стадий:

1. образование зародышей кристаллизации;
2. рост кристаллогидрата вокруг зародышей.

Формирование зародышей кристаллогидратов в газовой среде затруднено из-за большого молярного объема газа, но формированию способствует группирование молекул воды при условии насыщения газа влагой. Гидраты образованные из зародышей кристаллизации в газовой среде называются объемно-диффузионными гидратами.

Скорость объемно-диффузионного роста гидрата определяется в первую очередь интенсивностью диффузии молекул воды и гидратообразователя к поверхности развития кристаллогидрата в газовой среде. Диффузия гидратообразователя к поверхности происходит из газового потока, содержащего пары воды, летучесть которых выше летучести паров воды над гидратом.

Механизм процесса образования гидратов весьма разнообразен и наименее изучен во всей многогранной проблеме газовых гидратов. Процесс зарождения центров кристаллизации может начаться только при условиях насыщения (возможно, даже локального) газа парами воды. Процесс роста кристаллогидрата на основе сформировавшихся зародышей кристаллизации может происходить как в условиях насыщения паров воды, так и при неполном насыщении, но при упругости паров воды в газовой среде выше упругости паров воды над гидратом.

Вода является конструктивным материалом при образовании гидратов. Ее масса в гидрате газов составляет от 78 до 87%.

Пары воды в предконденсационный период формируются в кластеры, состоящие из цепочек и ячеек льдоподобной структуры. При соответствующих термодинамических условиях кластеры воды вступают в фиксированную связь с молекулами газа и между собой, образуя основу зародышей кристаллизации и рост кристаллогидрата.

Объяснения зависимости скорости формирования зародышей кристаллизации еще не даны. Однако известно, что если размер зародышей не достиг критической величины, то они остаются термодинамически неустойчивыми и в результате тепловых флуктуаций вновь диссоциируют. Частицы, достигшие критического размера или превысившие его, будут зародышами кристаллизации.

Скорость образования зародышей кристаллизации гидрата в значительной степени определяется внешним давлением и степенью переохлаждения процесса.

С ростом давления скорость образования зародышей кристаллизации возрастает, а с повышением степени переохлаждения резко увеличивается, но, достигнув максимального значения при заданном давлении, плавно снижается. Это можно объяснить повышением числа молекул в кластерах, укрупнением роев кластеров, возрастанием их жесткости и вязкости воды и затрудненным проникновением молекул газа в сформировавшиеся кластерные ячейки, другими словами, понижением трансляционного подтока гидратообразователя через монолитную гидратную пленку. Через такую пленку также трудно проникают и молекулы воды, которые соединяются с уже образовавшимися кластерами. В этом случае происходит прекращение объемно-диффузионного роста и начинается формирование кристаллов на других затравках [1].

Суть способа осушки газа с помощью газовых гидратов. В результате образования гидрата в газопроводе влагосодержание газового потока над гидратом снижается соответственно

снижению упругости паров воды, находящихся в равновесии с жидкой фазой и твердым гидратом.

Если в результате образования первой гидратной пробки точка росы паров воды снижается ниже минимума кривой изменения температуры газа в газопроводе, то следующая гидратная пробка может и не образоваться.

Если в результате образования гидратной пробки за счет разности упругости паров воды над жидкой водой и над гидратами точка росы не снижается ниже минимальной температуры в газопроводе, то образуется следующая гидратная пробка — в точке пересечения линии влагосодержания с кривой изменения температуры в газопроводе.

Рассмотрим пример. В газопроводе давление, изменяется по кривой АВ (рис. 1).

Равновесная температура образования гидратов при этом изменяется по кривой MN, а влажность газа — по кривой CD. Газ поступает в газопровод с точкой росы m , превышающей равновесную температуру образования гидратов n . Следовательно, в точке пересечения кривой влагосодержания CD с равновесной кривой образования гидратов MN газ будет насыщен парами воды, т.е. в точке n в газопроводе начнется образование гидратов. В результате образования гидратов упругость паров воды над гидратами снизится, и влагосодержание газа соответственно снизится от точки n до точки n' (газ в газопроводе будет насыщен от точки m до точки O, а на участках Cm и OD он будет недонасыщен парами воды).

Иначе говоря, точка росы паров воды в точке n' стала ниже минимальной температуры в газопроводе (точка O на кривой CD). Следовательно, при дальнейшем движении газового потока конденсации паров воды не будет происходить, что исключает возможность образования гидратов в газопроводе после точки n' . В результате накопления локальной гидратной пробки в точке n давление до пробки возрастает, изменение давления в газопроводе характеризуется кривой abcd [2].

Исходя из вышеизложенного, газ после образования гидратной пробки осушается, путем перехода сконденсированной влаги из газа в образовавшийся гидрат.

Медленный процесс образования гидратов негативно сказывается на конкурентоспособность данного метода осушки. Поэтому необходимо ускорить этот процесс, имеющимися у нас возможностями.

Увеличение скорости образования газовых гидратов. Увеличить скорость гидратообразования можно несколькими способами:

1. Изменение температуры. Так как гидратообразование, главным образом, зависит от термобарических условий и влагосодержания газа. Давление задается технологическими установками при процессе подготовки газа, а влагосодержание обусловлено степенью подготовки газа до его осушки. Поэтому, уменьшение температуры увеличит скорость гидратообразования.

2. Наличие ядер кристаллизации гидрата. Скорость гидратообразования увеличивается за счет исключения первой стадии образования гидрата (образование зародышей кристаллизации). Это осуществимо путем создания искусственных ядер кристаллизации.

3. Наличие благоприятного геометрического места. Это, тоже, немаловажный фактор. Ведь в основном образование гидратов в системах добычи, сбора и транспорта газа происходит в сложных геометрических местах — это отводы, арматура и т.п. В общем, в тех местах, где поток газа меняет свое направление и на сужающихся участках системы.

4. Увеличение площади соприкосновения активного гидратообразования с газом. Как же можно увеличить внутреннюю площадь трубы с искусственными ядрами кристаллизации? Если газ пропускать не через трубу большого диаметра, а через много маленьких тру-

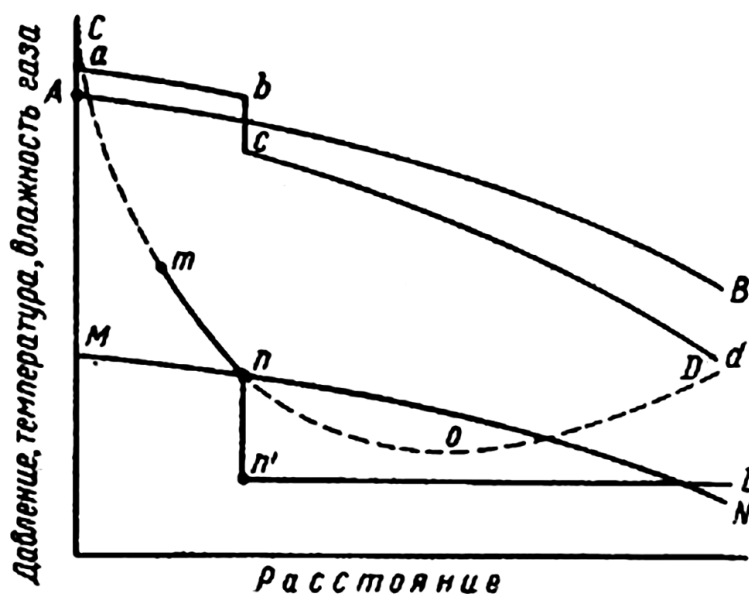


Рис. 1. Изменение параметров газа при образовании гидратной пробки в газопроводе.

бок, на внутренних стенках которых расположены центры кристаллизации, то этот способ можно осуществить.

Данные способы и применены в методе осушке газа с помощью газовых гидратов.

Цель метода осушки с помощью газовых гидратов. Целью метода является повышение производительности осушки углеводородного газа за счёт непрерывного вывода образующихся кристаллогидратов.

Предложенный метод осуществляется следующим образом (рис. 2).

Осушаемый поток углеводородного газа пропускают через змеевик. Змеевик представляет собой трубу большого диаметра, в которой, по всему сечению трубы, расположены трубки маленького диаметра, повторяющие по длине всю траекторию большой трубы. Стенки трубы охлаждаются холодильной установкой до температуры ниже точки образования кристаллогидратов. Вследствие этого происходит осаждение кристаллогидратов на стенках змеевика с последующим образованием гидратной пробки (пробок). Для улучшения процесса гидратообразования, а также для конкретизации места образования гидратов, на внутренних стенках маленьких трубок змеевика, размещены ядра кристаллизации, в виде кристалликов йодистого серебра. После образования гидратной пробки (пробок) змеевик перекрывается с двух концов с целью разложения гидратной пробки (пробок) с помощью подогрева стенок змеевика. Гидратная пробка разлагается на воду и углеводородный газ, насыщенный парами воды. Далее вода сливается под действием гравитационной силы, так как змеевик расположен под наклоном относительно земной поверхности. А углеводородный газ, насыщенный парами воды отправляется на начало процесса осушки углеводородного газа.

Для того чтобы не останавливать подачу добываемого газа в магистральный трубопровод, параллельно первому змеевику проходит аналогичный по строению и по типу действия второй змеевик. При этом не происходит забивка аппарата, в результате процесс осуществляется непрерывно, растёт производительность осушки.

Перспектива. Данный метод осушки можно применить взамен абсорберов (адсорберов),

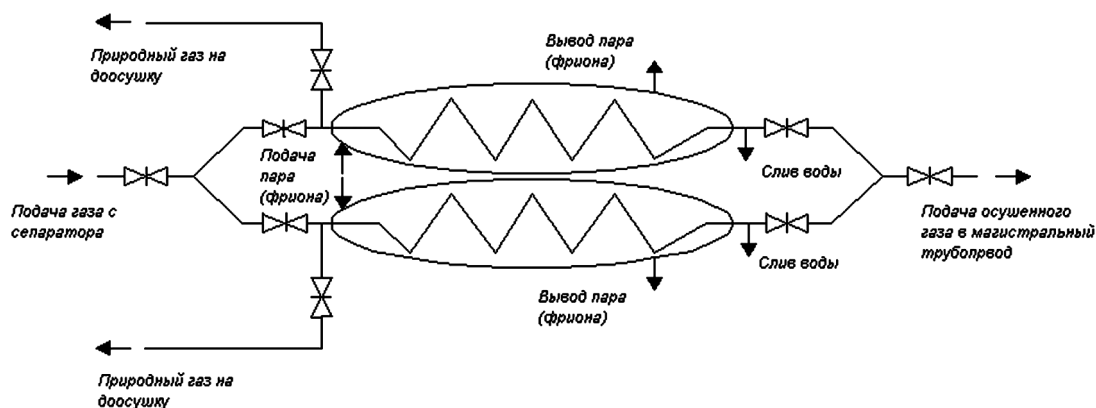


Рис. 2. Схема метода гидратной осушки углеводородных газов.

или же в качестве дополнительной ступени осушки газа. На первый взгляд, преимущество этого метода осушки перед сорбентными методами очевидно. Но, как уже упоминалось ранее, свойства газов вступать в соединение с водой и образовывать гидраты, еще недостаточно изучены. Поэтому, только после детального изучения газовых гидратов, возможно усовершенствование способов увеличения скорости гидратообразования, определение со схемой и оборудованием данного метода осушки.

Развитие газогидратных технологий в России — перспективное направление для энергетики нашей страны. Страна, ослепленная огромными запасами свободного природного газа, и пассивно относящаяся к разработкам в области использования альтернативных источников энергии, рискует нарваться на жесткую мировую конкуренцию со стороны других стран, которые уже давно имеют федеральные программы по исследованию газовых гидратов. Тем не менее, газовые гидраты не остаются без внимания со стороны научного сообщества. Ведь, дорога возникает под ногами идущего, а первые шаги уже сделаны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макагон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. — М.: Недра, 1985.
2. Макагон Ю.Ф., Саркисянц Г.А. Предупреждение образования гидратов при добыче и транспорте газа. — М.: Недра, 1966.
3. Бык С.Ш., Макагон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. — М.: Химия, 1980.
4. Жданов Н.В. Осушка углеводородных газов. — М.: Химия, 1984.
5. Макагон Ю.Ф. Гидраты природных газов. — М.: Недра, 1974.
6. А. с. № 1568328, СССР. Способ осушки углеводородного газа. Добровинский В.Е., Орлова А.П. и др. 1988.

**ВЛИЯНИЕ ЦЕОЛИТОВ НА ХАРАКТЕР ПРОТЕКАНИЯ
ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА
ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ**

*Корякина В.В., Калачева Л.П.
(Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск)*

**ZEOLITES EFFECT ON CHEMICAL TRANSFORMATIONS
OF NATURAL GAS HYDRATES DURING MECHANICAL ACTIVATION**

*Koryakina V.V., Kalacheva L.P.
(Institute of Oil and Gas Problems, SB RAS, Yakutsk)*

Mechanochemical transformations of artificial natural gas hydrates in the presence of natural clinoptilolite zeolites with high silica modulus were investigated. It is found that the chemical transformation of the hydrate components in the presence of zeolites leads to a hydrocarbon skeleton lengthening of gaseous hydroformers with the formation of normal alkanes. Zeolite in the process acts as the initiator of the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons, whose formation was found during the mechanical activation of natural gas hydrates.

Введение. В последнее время возрос интерес к нетрадиционным методам химической переработки природного газа, которые отличались бы простотой и эффективностью процесса, а также были бы осуществимы в мягких условиях. Одним из таких нетрадиционных методов переработки является метод механической активации (МА) [1].

В проводимых ранее исследованиях нами было установлено, что механическая активация гидратов природного газа — соединений воды с высоким газосодержанием, сопровождается образованием водородсодержащей газовой смеси, продуктов оксосинтеза и циклических углеводородов [2]. Ранее в работах [3, 4], было установлено, что твердые добавки, не влияя на качественный состав продуктов, получаемых в процессе МА, заметно ускоряют его, и могут выступать катализаторами тех процессов, которые не протекают без их присутствия. В частности, природные и синтетические высококремнистые цеолиты (пентасилы) применяются в ряде крупнотоннажных производств нефтехимии, например, в процессах изомеризации, диспропорционирования и алкилирования ароматических углеводородов, конверсии метанола и др. [5]. Поэтому нами были исследованы механохимические превращения гидратов природного газа в присутствии добавок цеолитов.

В общем виде цеолит представляет собой бифункциональный катализатор и инициирует два процесса с участием углеводородов: гидрирование-дегидрирование, обусловленное количеством, природой и распределением катионов металлов *Na*, *Fe* и др.; а также кислотно-основные превращения, связанные с количественным и качественным составом кислотных центров (бренstedовских и льюисовских). Таким образом, изменение состава и структуры цеолитной каталитической системы позволяет широко варьировать групповой и фракционный состав образующихся углеводородных смесей.

Целью работы являлось исследование направлений превращений гидратов природного газа при механоактивации в присутствии добавок природных высококремнистых цеолитов клиноптилолитового ряда.

Объекты и методы исследования. Объектом исследований являлся гидрат, искусственно полученный из дистиллированной воды и природного газа Иреляхского газонефтяного месторождения (ГНМ) Республики Саха (Якутия). Гидраты получали в статических условиях в течение 20 суток в камерах повышенного давления. В качестве твердой добавки использовали природный высококремнистый цеолит ($2.7 < Si/Al < 6.8$) клиноптилолитового ряда месторождения Хонгуруу Кемпендяйского цеолитоносного района Енисейско-Вилюйской среднепалеозойской провинции.

Компонентный состав газообразных продуктов механоактивации был исследован методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографическом программно-аналитическом комплексе «Кристалл 2000М» по ГОСТ 23781-87 в аккредитованной лаборатории (аттестат аккредитации РОСС RU.0001.516690; область аккредитации: «Количественный химический анализ природных горючих газов с содержанием сероводорода не более 0.02%»). Для разделения углеводородов использовалась колонка из нержавеющей стали 2 м×2 мм, наполнители — *HayeSepN* и цеолит *CaA*. В качестве газа-носителя использовался гелий со скоростью потока 15 мл/мин. Для разделения водорода и гелия использовалась колонка из нержавеющей стали 3 м×3 мм, наполнитель — цеолит *CaA*. В качестве газа-носителя использовался аргон со скоростью потока 30 мл/мин. Для регистрации пиков компонентов использовались детекторы по теплопроводности, температура детектора 190°C, подъем температуры со скоростью 10°C/мин. Количественный анализ компонентного состава газа был рассчитан методом абсолютной калибровки.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование жидкой органической фазы проводилось на системе, включающей газовый хроматограф *Agilent 6890*, имеющий интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором *Agilent 5973N* (*Agilent Technologies, США*). Для разделения компонентов использовалась кварцевая капиллярная колонка 30 м×0.25 мм, импрегнированная фазой *HP-5MS*. В качестве газа-носителя использовался гелий со скоростью потока 1 мл/мин. Температура испарителя 320°C, со скоростью подъема температуры 6°C/мин. Ионизирующее напряжение источника — 70 эВ. Идентификация соединений осуществлялась сравнением полученных индивидуальных масс-спектров с эталонными спектрами библиотеки системы.

ИК-спектры твердых продуктов исследовали на инфракрасном Фурье-спектрофотометре «*Paragon-1000*» (*Perkin Elmer*) в диапазоне 4000-400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и скоростью сканирования 16 скан/мин. Образцы для съемки спектров готовили методом таблетирования с бромидом калия.

Механическую обработку искусственных газовых гидратов с добавками цеолитов осуществляли в центробежно-планетарной мельнице АГО-2С. В качестве мелющих тел использовались стальные шары диаметром 0.008 м. Исходный твердый гидрат загружали в барабаны реактора при температуре 298 К в количестве 40 г, добавляли 2 г цеолита. Соотношение масс загрузка/шары составляло 1/4. Механическую активацию осуществляли в течение 300 с.

Результаты исследования. В результате механической обработки гидратов с добавками цеолитов были получены три фазы продуктов: газообразная (Г), жидкая (Ж) и твердая (Т). Полученную жидкую фазу разделяли методом экстракции ундеканом на органическую и водную.

В таблице 1 представлены составы газовой фазы, полученной в результате осуществленной МА гидрата природного газа, а также газа, который до этого содержался в гидрате.

Компонентный состав газа, содержащегося в гидрате и газовой фазе, полученной в результате МА без и в присутствии цеолита

Компонент	Содержание, об.%		
	В гидрате	После МА гидрата	После МА гидрата в присутствии цеолита
H ₂	-	75.2	16.1
CH ₄	77.0	5.08	57.2
C ₂ H ₆	10.5	8.68	11.7
C ₃ H ₈	4.81	3.55	7.16
н-C ₄ H ₁₀	0.64	1.01	0.64
изо-C ₄ H ₁₀	0.59	-	-
CO ₂	0.028	0.042	0.80
N ₂	6.42	6.42	6.42

Видно, что содержание водорода в полученной газовой смеси составляет 16,0 об.%, что в 3,6 раза меньше, чем при механообработке гидрата без добавок. Установлено, что в результате МА гидрата частично расходуется метан и образуются более тяжелые гомологи, а также происходит полное превращение изобутана. В газовой фазе также обнаружен диоксид углерода, концентрация которого оказалась в 28 раз выше, чем изначально в гидрате. Таким образом, процесс химических превращений, возможно, протекает через стадию, подобную паровой конверсии метана с образованием углекислого газа и водорода — смеси, которая далее в присутствии цеолита и дает широкий спектр получаемых углеводородов.

Так, исследование органической фазы показало, что в отличие от процесса МА газовых гидратов без добавок твердых веществ, когда образуются циклогексан и алкилбензолы, в присутствии цеолитов образуются предельные углеводороды нормального строения C13-C14.

Дополнительно проведенными исследованиями было установлено, что при механоактивации воды образуется пероксид водорода. А в присутствии цеолита пероксид водорода является сильным окислителем и используется, как правило, для селективного окисления многих веществ [6]. Поэтому, в наших исследованиях продуктов МА гидратов в водной фазе были обнаружены различные кислородсодержащие органические вещества — спирты и кислоты.

Исследование химического состава использованного в процессе природного цеолита показало, что цеолит относится к натриевому типу клиноптилолита с частичным замещением кристаллической решетки на титан и марганец (до 0,18 мас.%), обменными противоионами выступают катионы натрия, калия, магния и кальция. Силикатный модуль цеолита колеблется от 6 до 7. ИК-исследования твердой фазы показали, что цеолит при механообработке с гидратами природного газа не аморфизуется, и частично сохраняет свою кристаллическую структуру. ИК-спектр цеолита (рис. 1) имеет интенсивные полосы поглощения при 1634 см⁻¹, а на спектре цеолита после МА с гидратом природного газа кроме того имеется уширенный пик в районе 3500 см⁻¹, характерный для абсорбированной воды. Установлено смещение частоты колебания тетраэдров кристаллической решетки цеолита при 730 см⁻¹ и уменьшение интенсивности полосы при 1068 см⁻¹, что связано с увеличением силикатного модуля. Таким образом, при механообработке цеолитов совместно с гидратом цеолит частично dealюминируется.

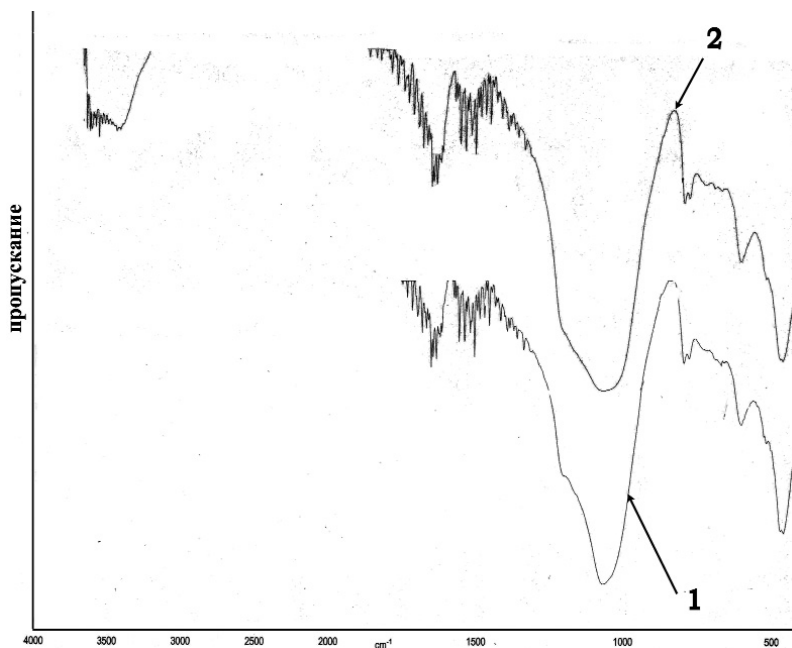


Рис. 1. ИК-спектры цеолитов: 1 — неактивированного; 2 — активированного с гидратом природного газа.

Выводы. Таким образом, проведенные экспериментальные исследования позволяют привести схему принципиально возможного хода химических реакций при МА гидрата природного газа (рис. 2).

Метан (и другие гомологи), по-видимому, подвергается процессу подобному паровой конверсии с образованием CO_2 и водорода, которая, как и синтез-газ, подвергается далее химическим превращениям, аналогичным в процессе Фишера-Тропша. Однако в нашем случае эти процессы протекают в присутствии цеолита. Образование углеводородов с более длинной цепью при МА гидрата природного газа, по-видимому, происходит путем олигомеризации под воздействием бренstedовских кислотных центров, которые могут образовы-

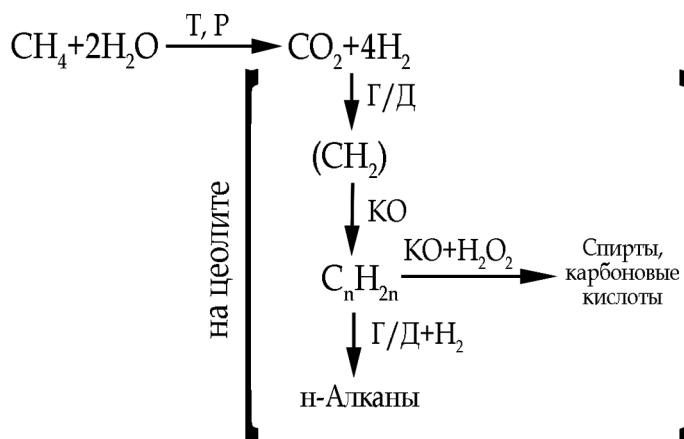


Рис. 2. Химические превращения при МА гидратов природного газа (Г/Д - гидрирующая/дегидрирующая функция цеолита, КО - кислотнo-основная функция цеолита).

ваться при гидратации цеолита в воде, а также при частичной деалюминации цеолита под воздействием водяного пара при высокой температуре [7]. Далее, образующийся непредельный олефин непосредственно гидрируется водородом газовой фазы с образованием *n*-алканов. Основные процессы удлинения углеводородного скелета обусловлены синергическим эффектом брэнстедовских кислотных центров и обменных катионов цеолита, оптимальное сочетание которых и приводит к образованию углеводородов нормального строения.

С другой стороны, в системе протекает конкурирующий процесс окисления пероксидом водорода, который образуется в результате МА воды. При этом водная фаза обогащается кислородсодержащими продуктами — спиртами и кислотами.

Таким образом, механическая активация гидратов природного газа в присутствии добавок цеолита приводит к образованию удлиненных алканов нормального строения и оксо-соединениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. — Новосибирск: Наука, 1986. — 305 с.
2. Корякина В.В., Федорова А.Ф., Калачева Л.П.. Механоактивация гидратов природного газа как метод получения водорода и продуктов нефтехимического синтеза // Материалы XIII симпозиума Международного науч. симпозиума им. акад. М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр». — Томск: 2008.
3. Гамолин О.Е. Головки А.К., Ломовский О.И., Камьянов В.Ф., Мамылов С.Г. Механохимическая конверсия газообразных нефтяных углеводородов в системах газ — твердое тело // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. №13. — С. 165-172.
4. Восьмериков А.В., Величина Л.М., Вагин А.И., Коробицына Л.Л., Игошин В.А. Природный цеолит как компонент катализатора облагораживания бензиновых фракций нефти // Малотоннажная переработка нефти и газа в Республике Саха (Якутия): Материалы конференции. — Якутск: 2001. — С. 12-17.
5. Миначев Х.М. Ароматизация низкомолекулярных парафинов на цеолитах семейства пентасила / Миначев Х.М., Дергачев А.А. // Успехи химии. 1990. Т. 59. Вып. 9. — С. 1522-1554.
6. Талзи Е.П.. Ключевые интермедиаты селективного окисления // Сорос. обр. журн. 2000. Т. 6., №7. — С.35-41.
7. Nor Aishah Saidina Amin, Didi Dwi Anggoro. Dealuminated ZSM-5 zeolite catalyst for ethylene oligomerization to liquid fuels // J. of Natural Gas Chem., 11 (2002) 79-86. — P. 79-85.

ТЕХНОЛОГИИ ГИДРАТНОГО ТРАНСПОРТА: ПЕРСПЕКТИВЫ В РОССИИ, ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ

*Левин И.В., Глазков О.В., Полтавский Д.А., Николайчук С.Н.
(ОАО «ТомскНИПИнефть», Томск)*

TECHNOLOGIES OF HYDRATE TRANSPORTATION: PROSPECTS IN RUSSIA, ASSESSMENT OF APPLICABILITY

*Levin I.V., Glazkov O.V., Poltavsky D.A., Nikolaichuk S.N.
(Public corporation «TomskNIPIneft», Tomsk)*

Possibility and characteristics for simultaneous transportation of multiphase well production liquids and hydrates of associated gas were estimated. Boundary conditions for values of GOR, WC, formation water salinity, pressure and temperature were assessed and analysed on the base of initial data from East Siberian oilfields.

Существующая тенденция разведки и ввода в эксплуатацию углеводородных месторождений во все более отдаленных от существующей инфраструктуры регионах, в частности, в Восточной Сибири и на морских шельфах, все чаще ставит вопрос о необходимости изменения общепринятой системы организации поверхностного обустройства и поиска новых путей снижения капитальных и операционных затрат для обеспечения рентабельности новых месторождений [1].

Одновременно с общим ростом капитальных затрат при удалении от развитых инфраструктурных центров обостряется вопрос о достижении необходимого 95% уровня утилизации попутного нефтяного газа. Одно из перспективных направлений снижения капиталоемкости — использование технологий мультифазного транспорта. Однако на уже подготовленных к разработке месторождениях Восточной Сибири транспортировка газожижкостных потоков существенно затруднена высоким газосодержанием продукции скважин — до 650 м³/т и большими перепадами высот, до 250-300 м. В результате резко возрастает риск пробкообразования и увеличивается гидравлическое сопротивление системы нефтегазосбора.

Кроме того, проектирование нефтепроводов в суровых климатических условиях нефтедобывающих регионов Западной и Восточной Сибири, Крайнего Севера, значительно осложнено низкой температурой грунта на глубине прокладки трубы (в районах многолетнемерзлых грунтов — ниже нуля). Для оффшорных месторождений аналогичные проблемы возникают при прокладке подводных нефтепроводов, так как температура придонных слоев часто опускается до +4°С.

В качестве принципиальных решений проблемы сбора газа на оффшорных месторождениях предлагаются новые концептуальные технологии «холодного потока» (Cold Flow), разрабатываемые в исследовательских центрах, таких как SINTEF (Норвегия), Colorado School of Mines (США), IFP-CSIRO (Франция — Австралия), Heriot-Watt University (Великобритания) [2]. В частности, основная идея технологии HYDRAFLOW — обеспечить и поддерживать в системе нефтегазосбора условия, обеспечивающие конверсию попутного нефтяного газа в твердую газогидратную форму, что позволит транспортировать в центр сбора продукцию скважин по одной трубе [3]. Ввод небольших добавок специальных химических реагентов, антиагломерантов, обеспечивает сохранение гидратов в мелкодисперсном виде и предотвращает образование гидратных пробок. Высокая плотность упаковки газа в гидратной форме (до 150-180 м³/м³) облегчает транспортировку «гидрато-водо-нефтяной» смеси, по сравнению с традиционным многофазным потоком «газ—нефть—вода». В результате снижается гидравлическое сопротивление, по сравнению с водонефтяной эмульсией и газожижкостным потоком, уменьшается риск образования газовых пробок и парафиновых отложений.

Предварительные технико-экономические оценки, выполненные на примере отдельных месторождений, показали принципиальную возможность применения гидратной технологии HYDRAFLOW и ее привлекательность и для регионов Западной и Восточной Сибири [2, 3]. Однако для практической реализации новых проектных решений необходимо определить границы применимости технологий нефте-гидратного транспорта и выделить основные группы рисков, связанных с реализацией данной технологии и последующей эксплуатации подобных систем.

Факторы, определяющие применимость технологий нефте-гидратного транспорта в системе нефтегазосбора. Для примера будем использовать одно из крупнейших и перспективных месторождений Восточной Сибири — Юрубчено-Тохомское (ЮТМ), находящееся на заключительной стадии проектирования обустройства.

Давление и температура выступают определяющими факторами условий гидратообразования, поэтому, как правило, рассматриваются совместно. По опыту эксплуатации отдельных скважин на ЮТМ устьевая температура составляет от -5 до $+5^{\circ}\text{C}$. Без дополнительных мер по подогреву продукции температура потока в системе нефтесбора преимущественно остается в диапазоне от -5°C до $+12^{\circ}\text{C}$. В данном температурном диапазоне при проектном уровне давления в системе нефтесбора от 0,9 до 3,5 МПа все участки трубопроводной сети находятся в зоне, благоприятной для гидратообразования.

Детальные экспериментально-теоретические исследования влияния минерализации пластовой воды с учетом компонентного состава на условия гидратообразования с необходимой точностью можно провести с использованием специализированной программы HYDRAFLASH™ [6].

В области высоких концентраций хлоридов натрия и кальция, характерных для пластовой воды ЮТМ при общей минерализации, достигающей 257 кг/м^3 , наблюдается существенное понижение температуры начала гидратообразования — на $10-11^{\circ}\text{C}$, по сравнению с дистиллированной водой. При этом наибольшее влияние на смещение кривой гидратообразования оказывают соли кальция и натрия, содержание которых в пластовой воде достигает, соответственно, 29 и 67 кг/м^3 . При температуре потока от -5 до $+5^{\circ}\text{C}$ необходимое давление не будет превышать 1,1 МПа.

Необходимую минимальную обводненность нефти можно определить на основе экспериментальных данных о величине предельного содержания гидратов в нефте-гидратной смеси, которая обычно не превышает 45-49% [5]. Дальнейшее увеличение содержания гидратов требует резкого, в 3-4 раза, увеличения добавок антиагломерантов, приводит к потере текучести и риску блокирования потока. Вязкость смеси при увеличении содержания также кратно возрастает, что может снизить ожидаемый положительный эффект, по сравнению с традиционным мультифазным транспортом.

При минимальной обводненности продукции, до 30%, полная конверсия газа в гидраты возможна лишь при газовом факторе не более $100 \text{ м}^3/\text{т}$. При величине газового фактора более $200 \text{ м}^3/\text{т}$ необходимое количество воды в продукции уже должно составлять более 45-50%.

Газовый фактор на месторождениях Восточной Сибири варьируется в достаточно широком диапазоне от 60 до $650 \text{ м}^3/\text{т}$. Очевидно, что в начальный период разработки, при минимальной обводненности продукции скважин, для конвертации попутного газа в гидраты может возникнуть потребность добавлять воду из других источников. Разбавление пластовой воды водой из водоносных горизонтов или поверхностных источников позволит снизить общую минерализацию и частично облегчит достижение условий гидратообразования.

Для условий ЮТМ минимальная оценка промыслового газового фактора в основной период разработки составляет около $191 \text{ м}^3/\text{т}$ при обводненности 5%. При сохранении таких параметров в начальный период разработки требуемая доля дополнительно добываемой воды будет довольно высокой, до 45% от объема добываемой нефти. В этом случае привлекательной становится кольцевая концепция HYDRAFLOW, предусматривающая возврат большей части воды в узловые точки сбора к реакторам гидратообразования. При этом с оборотной водой возвращается в процесс также и большая часть химических реагентов — антиагломерантов, значительно снижается потребность в воде и ее утилизации [5].

Для предотвращения образования гидратов в высокоминерализованной скважинной продукции ЮТМ требуется концентрация метанола в воде не ниже 10-15%. Это значительно увеличит эксплуатационные расходы, так как в условиях удаленных месторождений

достаточно сложно организовать доставку и распределение по кустам скважин значительных количеств жидких реагентов.

Обычные концентрации при использовании кинетических ингибиторов гидратообразования и антиагломерантов не превышают 0,5-1,5%, что существенно снижает эксплуатационные затраты, даже с учетом более высокой стоимости реагентов [7].

Возможные схемы реализации. Рассмотрим принципиальную технологическую схему участка нефтегазосбора с гидратным транспортом по двум вариантам, приведенную на рис. 1. Многофазная продукция скважин, содержащая нефть, воду и попутный газ поступает в реакторный блок, где смешивается с химическими реагентами — антиагломерантами, инициаторами образования гидратов, ингибиторами коррозии. При недостатке пластиковой воды в реактор добавляется необходимое количество воды из водозаборных скважин.

В простейшем случае реакторный блок может представлять собой емкость или манифольд, в котором газожидкостная смесь циркулирует до образования гидратной суспензии. Необходимое давление для образования гидратов и циркуляции нефте-гидратной смеси в реакторе обеспечивается подкачивающим винтовым насосом, что обеспечивает минимальное воздействие на образующиеся гидратные структуры. Далее полученная нефте-гидратная суспензия перекачивается по нефтепроводу протяженностью от 15 до 20 км на ближайший центр сбора и подготовки нефти.

Для реализации системы транспорта газа в гидратном состоянии вместе с нефтью по нефтепроводу потребуется:

- на промежуточных площадках сбора:
- строительство реакторного блока (включающий реактор, блок реагентного хозяйства, подкачивающий насос);
- бурение водозаборных скважин для добычи дополнительной воды и обеспечения преобразования в гидраты всего объема ПНГ (вариант А);
- строительство водовода низкого давления и насосной для оборотного водоснабжения (вариант Б).
- на площадках ЦПС:
- переоборудование скважин бездействующего фонда в поглощающие (для утилизации излишков воды);
- расширение существующих насосных станций закачки подтоварной воды для нагнетания дополнительных объемов воды, участвующей в образовании гидратов;
- исключение из системы нефтегазосбора мультифазных насосных станций, УПСВ, внутрипромысловых газопроводов.

Для обратной конверсии гидратов в газовую фазу достаточно установить на входе в установку подготовки нефти дополнительный сепаратор, в котором будет происходить сброс давления до давления 1 ступени сепарации и частичное отделение газа, образующегося в результате разложения гидратов. Объем и время пребывания потока в дополнительном сепараторе должны обеспечивать максимальную степень обратной конверсии, что позволит далее использовать традиционное сепарационное оборудование.

Технико-экономическая оценка применимости гидратных технологий: Технико-экономическая оценка применимости технологий гидратного транспорта проводилась на основании сравнения с двумя известными технологиями нефтесбора (рис. 2) на примере обустройства Юрубчено-Тохомского месторождения.

1. Система сбора и транспорта продукции с УПСВ.

К преимуществам традиционной технологии относятся высокая апробированность технологических решений и использование типового оборудования. Однако высокая капита-

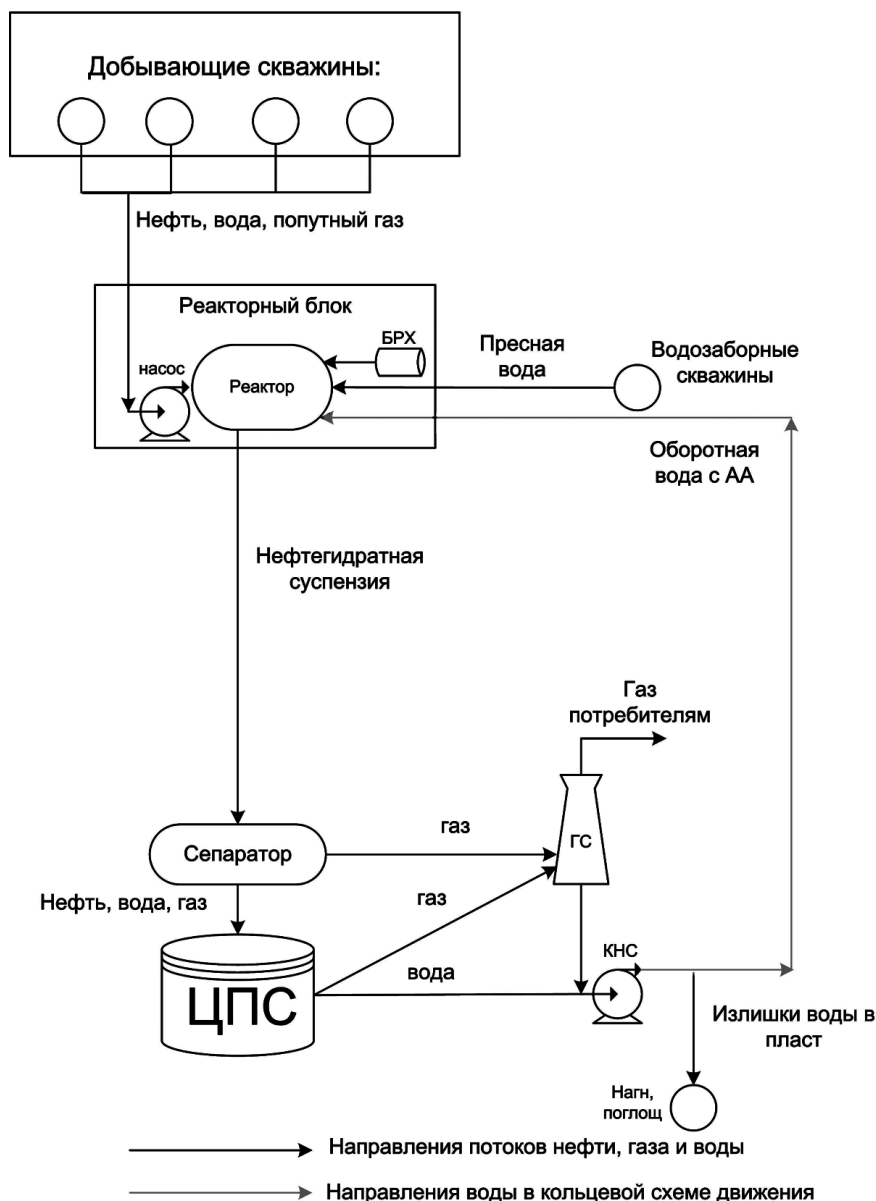


Рис. 1. Структурная схема технологии нефтегидратного транспорта на опытном участке.

лоемкость технических решений, в сочетании с высокими рисками при освоении месторождений Восточной Сибири и шельфовых месторождений ставит под вопрос рентабельность применения классических схем на месторождениях региона.

2. Система сбора и транспорта продукции с использованием мультифазных насосов (МФНС).

Преимущества данной технологии — наличие опыта апробации на ряде месторождений, использование малосерийного оборудования, отсутствие необходимости строительства газопроводов от УПСВ до ЦПС. К недостаткам можно отнести сложную структуру потока и слабо предсказуемое поведение потока с высоким содержанием газа в суровых климатичес-

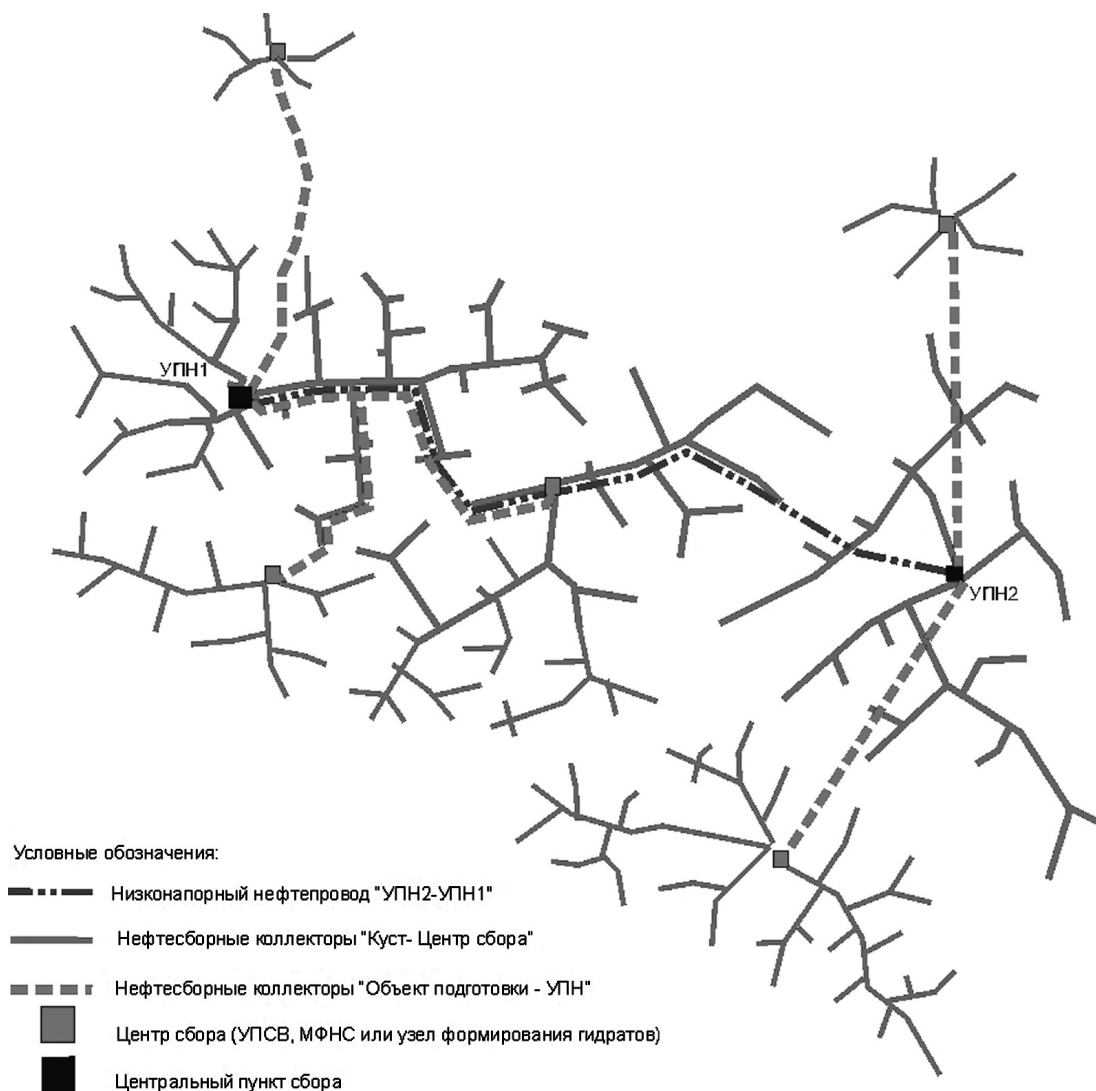


Рис. 2. Принципиальная схема обустройства месторождения.

ких условиях месторождений Восточной Сибири, особенно при сложном рельефе местности, что значительно затрудняет проектирование и эксплуатацию систем нефтесбора.

3. Система сбора и транспорта продукции с использованием технологий нефтегидратного транспорта HYDRAFLOW.

Применение данной концепции позволяет отказаться от подогрева продукции, снимает проблемы растепления трубопроводов в условиях вечной мерзлоты, увеличивает пропускную способность трубы за счет отсутствия газовой фазы или потенциально уменьшает потери давления в трубе по сравнению с газожидкостным потоком. Также уменьшается риск парафинообразования и снижается скорость коррозии за счет применения антиагломерантов — ингибиторов комплексного действия (таблица 1).

Недостаток — отсутствие опыта промышленной апробации, который может быть получен при реализации предлагаемого инновационного проекта.

При адаптации технологии холодного течения применительно к условиям месторождения разработано 2 подварианта схемы обустройства. Вариант А предполагает строительство водозаборных скважин в узловых точках (промежуточных центрах сбора), где планируется формировать гидраты, для обеспечения необходимого количества воды в связи с низкой обводненностью продукции скважин в начальный период эксплуатации месторождения.

Вариант Б предполагает строительство водоводов от УПН 1 и УПН 2 до промежуточных центров сбора, для формирования замкнутого цикла использования воды (кольцевая концепция). Сводный анализ вариантов обустройства приведен в таблице 2.

В связи с достаточно большими размерами месторождения (более 70 км в широтном направлении), высокой протяженностью предполагаемых коммуникаций, удаленностью от промышленных центров, и отсутствием месторождений-аналогов, авторы столкнулись со сложностью в оценке затрат на весь комплекс обустройства месторождения. В оценку были включены лишь позиции, отличающиеся по вариантам обустройства, таким образом, стоимости линейных объектов, объектов энергетики, стоимости бурения и строительства центров сбора УПН-1, 2 считаются неизменными во всех вариантах и не приведены в анализе.

Для оценки капитальных затрат по вариантам, были приняты базовые стоимости оборудования. Результаты экономической оценки капитальных затрат представлены в таблице 2. Видно, что наименьшие капитальные затраты у варианта гидратного транспорта без организации кольцевой схемы (вариант А).

Таблица 1

Технические аспекты привлекательности вариантов обустройства

Технические параметры технологии, Критерий	Технология HYDRFLOW	Традиционная технология транспортировки с сепарацией	Технология мультифазного транспорта газ+жидкость
Количество фаз транспортируемой продукции	2	1	3
Снижение риска парафинообразования	да	нет	нет
Снижение скорости коррозии	да	да	нет
Отказ от подогрева скважинной продукции	да	нет	нет
Отказ от строительства УПСВ	да	нет	да
Отказ от строительства газопровода	да	нет	да
Отказ от строительства компрессорных станций	да	нет	да
Отказ от строительства мультифазных ДНС	да	да	нет
Отказ от доп. сепараторов в точках перегиба трубы	да	да	нет
Необходимость ввода антиагломерантов	да	нет	нет
Температура перекачиваемой среды, °С	от -12 до +12	от +1 до +60	от +5 до +80
Строительство водозаборных/поглощающих скважин	да	нет	нет
Влияние рельефа местности на пусковые параметры	слабое	слабое	сильное
Техническая сложность моделирования потока	низкая	низкая	высокая
Техническая сложность дополнительного оборудования	низкая	низкая	высокая
Необходимость соблюдения изотермических условий	да	нет	нет
Изменение давления перекачки при том же диаметре ННП	138	0	546
Остаточное содержание ПНГ в потоке, %	до 1	0,03	100

Результаты расчета экономической эффективности вариантов нефтегазосбора

Наименование объекта, характеристика	Количество и параметры объектов			Стоимость объектов, млн руб.	Стоимость по вариантам, млн руб.		
	МФНС	Гидраты			МФНС	Гидраты	
		А	Б			А	Б
УПСВ с ДКС, шт. производительность 2 млн/т				756,4	0,0	0,0	0,0
Газопроводы д.219 , км				10,0	0,0	0,0	0,0
МФНС по 2 млн т., шт.	1			571,8	571,8	0,0	0,0
Насосная для прокачки гидратов, шт.		1	1	137,0	0,0	137,0	137,0
Нефтепроводы д.273 , км				12,1	0,0	0,0	0,0
Нефтепроводы д.530 , км	23			24,5	571,1	0,0	0,0
Нефтепроводы д.273 , км		23	23	12,1	0,0	281,6	281,6
ДЭС 0,25 МВт, шт.	1	1	1	8,3	8,3	8,3	8,3
Водоводы, км д. 219			23	13,2	0,0	0,0	307,6
Водозаборные скв, шт.		5	2	30,4	0,0	152,1	60,8
CAPEX					1151	578,9	795,2

Анализ рисков. Ключевыми технологическими рисками при эксплуатации нефтегидратных систем будут риски выхода системы из состояния равновесия в процессе работы. В свою очередь, равновесие может смещаться как в сторону выпадения гидратной фазы, с формированием гидратных пробок по всему сечению трубопровода, так и в сторону образования свободного газа, с формированием газожидкостной смеси.

Следует отметить, что гидратные системы обладают достаточной степенью инертности, и переход в твердое состояние не мгновенен. Поэтому мерами по снижению рисков будет проведение лабораторных исследований кинетики гидратообразования на реальных флюидах, а также экспериментальные исследования теплофизических и гидравлических условий обеспечения процесса течения нефтегидратной смеси на кольцевой пилотной установке (Flow Loop). Необходима также организация текущего контроля концентрации антиагломерантов и, соответственно, обеспечение дозирования необходимых количеств реагентов в поток трубопровода.

При образовании гидратных пробок применимы традиционные меры по их удалению: закачка термодинамических ингибиторов (метанола) или прогрев критичных участков трубопровода.

Разгазирование гидратной смеси вследствие падения давления ниже критического наиболее вероятно при нарушении целостности трубы. Порывы трубы будут сопровождаться интенсивным выделением газа и истечением газожидкостной смеси. Для предотвращения аварий необходимо повышенное внимание к состоянию оборудования линейной части. Использование антиагломерантов, обладающих противокоррозионным действием, позволит снизить риски аварий по причинам внутренней коррозии.

Разрушение гидратов при повышении температуры выше равновесной будет приводить к образованию газовых пробок, меры борьбы с которыми будут аналогичны мерам, предпринимаемым при эксплуатации многофазных трубопроводов. Контроль температуры потока и детальные представления об условиях гидратообразования, полученные в результате экспериментальных исследований реальных флюидов, позволят корректировать режим давления перекачки для предотвращения преждевременного разгазирования. В изотермических условиях глубоководного трубопровода данный риск будет минимален.

Заключение. Анализ ключевых параметров подтверждает применимость концепции «холодного потока» на примере технологии HYDRAFLOW (Heriot-Watt University) для усло-

вий месторождений Восточной Сибири. Расчетное моделирование с учетом состава пластовых флюидов подтверждает, что проектные параметры по давлению и температуре на всех участках нефтесборной сети Юрубчено-Тохомского месторождения (ЮТМ) благоприятны для гидратообразования.

При минимальной обводненности нефти до 30% полная конверсия ПНГ в гидратную форму возможна лишь при газовом факторе до 100 м³/т. Для условий разработки Юрубчено-Тохомского месторождения при сохранении газового фактора на уровне 191 м³/т и 5% обводненности полная конверсия ПНГ потребует дополнительной добычи воды в объёме до 45% от количества добываемой нефти.

Для повышения достоверности предварительных расчётов необходимо продолжить исследования равновесных условий гидратообразования в лабораторных условиях, а также на пилотных установках с использованием реальных пластовых флюидов.

По результатам проведенного технико-экономического анализа, можно сделать вывод о том, что технологии гидратного течения являются перспективным направлением формирования систем обустройства для месторождений Восточной Сибири и морских шельфов. Учитывая климатические условия эксплуатации месторождений и проблемы транспортировки многофазной продукции с высоким газосодержанием, гидратная транспортировка по единой нефтесборной сети может существенно снизить капитальные и эксплуатационные затраты.

Безусловно, рассматриваемая технология не может быть универсальной и применимой для всех месторождений. В каждом конкретном случае нужно учитывать физико-химические свойства флюидов, в частности, состав нефти, попутного газа и воды, величину газового фактора и наличие источников воды, оценивать особенности проектирования системы нефтесбора и выбирать оптимальную технологию на основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов С.М., Горбатилов В.А. Обустройство нефтяных месторождений Западной Сибири: от принципов обустройства до проблем модернизации // Нефтяное хозяйство. 2010. №5.
2. Левин И.В., Глазков О.В. Мультифазная транспортировка скважинной продукции: Оценка возможности ее применения в Восточной Сибири // Oil & Gas Journal Russia GJR. 2010. №11. — С. 60-65.
3. Валько И., Тохиди Б., Азаринежат Р., Глазков О. HYDRAFLOW: Новый подход к утилизации газа на Российских месторождениях // Нефтяное хозяйство. 2008. №11. — С.93-97.
4. Azarinezhad R., Valko I., Chapoy A., Tohidi B. Can Gas Hydrates Provide a Solution to Gas Utilisation Challenges in Russian Oil Fields? //SPE 116844, SPE Russian Oil & Gas Technical Conference and Exhibition in Moscow, Russia, 28-30 October, 2008.
5. Haghghi H., Azarinezhad R., Chapoy A., Anderson R. and Tohidi B. Hydraflow: Avoiding Gas Hydrate Problems // paper SPE 107335, SPE Europec/EAGE Annual Conference and Exhibition, London, United Kingdom, 11—14 June 2007.
6. Haghghi H., Chapoy A., Tohidi B. Modelling Phase Equilibria of Complicated Systems Containing Petroleum Reservoir Fluids // SPE 123170, SPE Offshore Europe Oil & Gas Conference & Exhibition held in Aberdeen, UK, 8-11 September, 2009.
7. Dana Budd, Danica Hurd, Marek Pakulski, Thane D. Schaffer. Enhanced Hydrate Inhibition in Alberta Gas Field // SPE 90422, SPE Annual Technical Conference and Exhibition in Houston, Texas, USA, 26-29 September, 2004.

**ВЛИЯНИЕ ПОТОКОВ УГЛЕВОДОРОДОВ
НА СОСТОЯНИЕ СОВРЕМЕННОГО КЛИМАТА**

*Лифшиц С.Х., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Глязнецова Ю.С.
(Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск)*

**THE INFLUENCE OF THE FLOWS OF HYDROCARBONS
ON THE STATE OF THE CONTEMPORARY CLIMATE**

*Lifshitz S.H., Chalaya O.N., Zueva I.N., Glyaznetzova Y.S.
(Institute of oil and gas problems, SB RAS, Yakutsk)*

The concentration of greenhouse gases in the atmosphere very strongly grows in the last 200 years. For CH₄ anthropogenic flow is already compared with the natural and its doubling is expected into the next 50-60 years. Under the conditions of instability and changeability of contemporary climate the responsibility of humanity for selection of the climatic system of further trajectory of its development substantially rises.

Современное потепление климата многие ученые связывают с увеличением парникового эффекта. Обогащение атмосферы различными газовыми примесями обусловлено источниками природного и антропогенного происхождения. Чередование относительно теплых и холодных периодов в истории Земли хорошо известно из геологических, геохимических и палеоклиматических данных [1]. Наибольшие значения температуры и значительное повышение концентрации парниковых газов отмечены около 420 тыс. лет, 320, 235, 130 и 10 тыс. лет назад, т.е. с периодичностью 90-120 тыс. лет концентрации CO₂ и CH₄ интенсивно возрастали примерно от 180 до 280 ppmv и от 300 до 650-750 ppbv соответственно (рис. 1), а амплитуда изменений среднегодовой температуры достигала 8-12°C.

С точки зрения влияния парниковых газов важно то, что эти колебания климата происходили по естественным причинам, когда антропогенное воздействие на окружающую среду, в том числе и на потоки парниковых газов в атмосферу, было крайне незначительным. Вклад техногенных источников в парниковый эффект стал значимым лишь в последние 200 лет. То есть чисто антропогенным фактором невозможно объяснить наблюдающийся в последние 420 тыс. лет колебательный режим изменения планетарного климата.

Авторы работы [2] полагают, что климатический механизм можно рассматривать как саморегулируемую систему, а климатические автоколебания — как суммарный результат действия многих различных факторов, ведущую роль среди которых играет карбонатно-метановая система. В настоящее время наша планета пребывает на рубеже восходящей и нисходящей ветви последнего голоценового климатического планетарного цикла («климатический кризис»). То есть, самоорганизующийся климатический механизм функционирует в режиме «детерминистического хаоса», и в этот период даже относительно слабые воздействия биосферы и техносферы на ее карбонатно-метановый механизм саморегуляции могут оказать решающее влияние на выбор системой дальнейшей траектории ее эволюции [2].

В этой связи особенно возрастает роль антропогенного фактора, его вклад в потоки парниковых газов в атмосферу. Оценка потоков CO₂ в атмосферу представляет собой сложную задачу, поскольку их величина может существенно изменяться в зависимости от температуры земной поверхности и воды в океане, от активности вулканической деятельности и

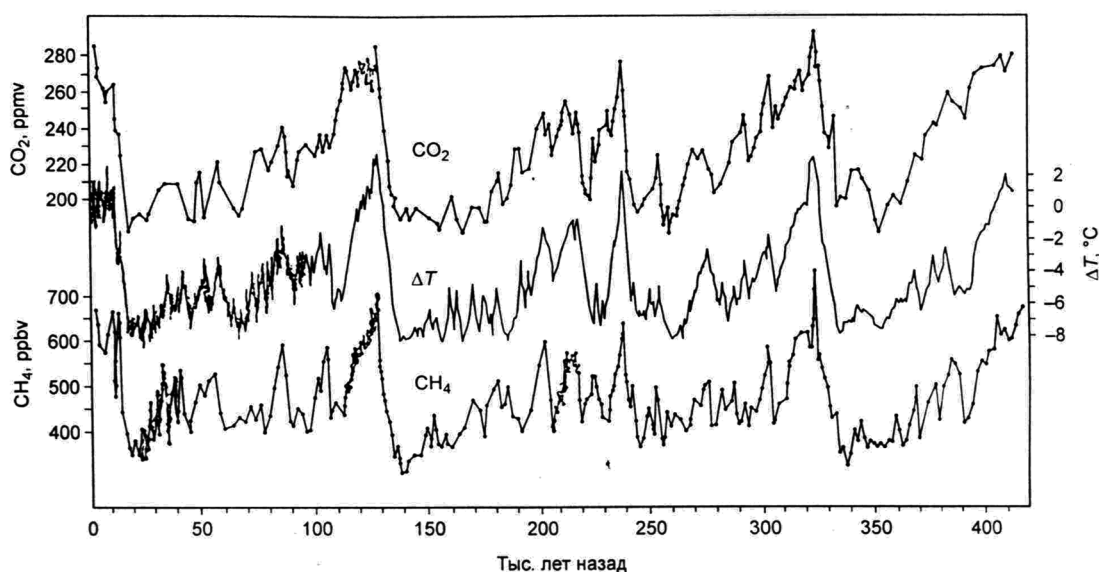


Рис. 1. Корреляция концентрации CO_2 и CH_4 в атмосфере с изменениями температуры воздуха в Антарктиде в ледниковые и безледниковые периоды за 420 тысяч лет согласно [1].

других факторов. Вклад антропогенного фактора в поток CO_2 в атмосферу оценивается в 21,3-27 млрд т/год [1] (табл. 1).

Антропогенные источники метана включают сельскохозяйственную деятельность человека, потери метана при добыче органического топлива и его промышленные выбросы, что дает среднегодовой поток по разным оценкам около 1100 млн т/год [1] (табл. 1) или 350 млн т/год [3] (табл. 2). Как видно из приведенных в табл. 1 данных, если антропогенный поток CO_2 более, чем на порядок меньше природного, то для CH_4 эта величина уже приближается к 58%.

Таблица 1

Глобальные потоки газов в атмосферу согласно [1]

Источник	Газ					Суммарный поток, млрд т/год
	CO_2 млрд т/год	CH_4 млн т/год	CO млн т/год	SO_2 млн т/год	N_2O млн т/год	
Природный	700	1900	5000	200-300	310-1090	707,4-708,3
Антропогенный	21,3-27	1100	359-700	130-210	30-110	22,9-29,1
Всего	721,3-727	3000	5359-5700	330-510	340-1200	730,3-737,4

Согласно работе [3] антропогенный поток метана уже превышает естественный приблизительно в 2,5 раза (табл. 2).

При этом авторы не учитывают вклад легких углеводородов, испаряющихся при многочисленных разливах и утечках нефти и нефтепродуктов в процессах добычи, транспортировки, хранения и переработки. Нефтяная промышленность по опасности воздействия на окружающую среду занимает третье место в числе 130 отраслей современного производства [4]. На территории бывшего СССР ежегодно происходило 700 крупных аварий на газо- и нефтепроводах, при которых терялось 7-20% добываемой нефти [4]. Общие мировые поте-

ри нефти составляют приблизительно 3% от ее мировой добычи. 2% от объема добываемой нефти теряется при транспортировке и хранении нефтепродуктов, около 75% этих потерь приходится на испарение углеводородов из резервуаров и танкерных емкостей. Путем испарения из почвы удаляется от 20 до 40% легкой фракции пролитой нефти [5]. Т.е. почти половина потерь нефти и нефтепродуктов поступает в атмосферу, усиливая парниковый эффект.

Таблица 2

Мощность естественных и антропогенных источников метана согласно [3]

Естественные источники, млн т/год		Антропогенные источники, млн т/год	
Болота	50-70	Рисовые поля	120±50
Озера	1-25	Животные	80
Океаны	1-17	Свалки	50±20
Тундра	15-35	Добыча угля	35±10
Насекомые	20	Потери при добыче газа	34±5
		Горение биомассы	30±15
Суммарная мощность	130±40	Суммарная мощность	350±100
Общая сумма 480±140			

Концентрация основных парниковых газов CO₂ и CH₄ в атмосфере за последние 200 лет увеличилась соответственно на 30 и 145%. В настоящее время их концентрация продолжает увеличиваться, и скорость ее роста составляет для CO₂ 0,42-0,5% в год, для CH₄ — 0,6-1% в год [1]. Углекислый газ является одним из основных парниковых газов, вклад которого в глобальное потепление наибольший и составляет 60%. Согласно работе [1] доля антропогенных источников CO₂ составляет 2-2,5%, поскольку соотношение антропогенного и природного потоков 1:(25-30). Для метана, вклад которого 15%, антропогенный поток составляет примерно треть полного потока, и, следовательно, на долю антропогенных источников приходится 5% глобального потепления [1]. К этому необходимо добавить поток углеводородов, поступающий в атмосферу от испарения нефти и нефтепродуктов.

Концентрация метана в атмосфере примерно в 200 раз ниже, чем углекислого газа, однако радиационная активность его в 21 раз выше. По данным [1] прирост концентрации метана за последнее время беспрецедентен (табл. 3).

Таблица 3

Концентрация парниковых газов и их вклад в атмосферу согласно [1]

Газ	Концентрация в приземной атмосфере		Скорость роста концентрации в настоящее время в год	Время жизни в атмосфере, годы	Вклад в потепление, %
	в 1800 г.	В настоящее время			
CO ₂	280 ppmv	360 ppmv	1,5 ppmv (0,42-0,5)%	120-250	60
CH ₄	700 ppbv	1720 ppbv	10-16 ppbv (0,6-1)%	10-12	15
CO	-	120 ppbv	1-1,5 ppbv (~1%)	~0,3	-
N ₂ O	275 ppbv	312 ppbv	~0,8 ppbv (0,2-0,25)%	120-150	5
NH ₃	-	60 ppbv	-	-	-
O ₃	-	10-50 ppbv	~0,15 ppbv (0,5%)	0,1	8
SO ₂	-	(0,1-2) ppbv	-	~0,02	-

В ближайшие 50-60 лет ожидается удвоение его содержания в атмосфере. Весьма воз-

можно, что одним из источников метана в атмосфере служат наблюдаемые и скрытые выбросы метана при разложении природных газовых гидратов. Количество метана, которое таит в себе природные газовые гидраты, в 3000 раз превосходит его количество в атмосфере ($(6-7) \cdot 10^{12} \text{ м}^3$) [6]. Освобождение этого парникового потенциала имело бы страшные последствия для человечества. Потепление может вызвать разложение гидратов, а освобождающийся при этом метан, усиливая парниковый эффект, по принципу положительной обратной связи приведет к дальнейшему потеплению, т.е. начнется процесс самоускорения. Автор работы [7] также полагает, что основные фундаментальные задачи в рамках проблемы газовых гидратов состоят сегодня в выяснении механизмов влияния газовых гидратов на климат Земли, окружающую среду и другие процессы, идущие в геосфере.

Таким образом, в условиях «климатического кризиса», который в настоящее время переживает наша планета, когда даже относительно слабые воздействия биосферы и техносферы могут внести необратимые последствия, существенно повышается ответственность человечества за выбор климатической системой дальнейшей траектории ее развития.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адушкин В.В., Соловьев С.П., Турунтаев С.Б. Соотношение антропогенной и природной составляющих в потоке газов в атмосферу // Глобальные изменения природной среды — 2001. — Новосибирск: СО РАН «ГЕО», 2001. — С. 249-264.
2. Спектор В.Б., Кершенгольц Б.М., Лифшиц С.Х., Спектор В.В. Карбонатно-метановая система саморегуляции планетарного климата // Известия РАН. Серия географическая. 2007. №6. — С. 1-12.
3. Бажин Н.М. Метан в атмосфере // Соревский образовательный журнал. Химия. 2000. Т. 6. № 3. — С. 52-57.
4. Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. — М.: Изд-во МГУ, 1998. — 376 с.
5. Гольдберг В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И., Казеннов С.М., Ковалевский Ю.В., Путилина В.С. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. — М.: Наука, 2001. — 125 с.
6. Дядин Ю.А., Гушин А.Л. Газовые гидраты // Соревский образовательный журнал. Химия. 1998. № 3. — С. 55-64.
7. Захаренко В.С. Потенциальный экологический риск, связанный с газогидратами на западно-арктической континентальной окраине // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2011. № 4. — С. 21-26.

ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В ЛАБОРАТОРИИ КЛАТРАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИХ СО РАН, ОБЗОР РАБОТ

Манаков А.Ю.

(Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск)

REVIEW OF GAS HYDRATE STUDIES IN THE CLATHRATE COMPOUNDS LABORATORY ICh SB RAS

Manakov A. Yu.

(Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk)

Short review of resent results of the clathrate compounds laboratory (Nikolaev institute of inorganic chemistry SB RAS) is presented.

В данном сообщении представлен краткий обзор результатов, полученных в течении нескольких последних лет в Лаборатории клатратных соединений ИХ СО РАН (г.Ново-

сибирск). В первой части будут рассмотрены результаты по газовым гидратам высокого давления, в частности по новым структурам клатратных гидратов высокого давления. Эти структуры демонстрируют ранее неизвестный тип тетраэдрических гидратных каркасов с единственным типом полостей (например, стабильный в диапазоне давлений 6-30 кбар гидрат тетрагидрофурана ТГФ·6Н₂О или стабильный при 8-10 кбар гидрат 2Ag·6Н₂О). Форма полостей в таких каркасах соответствует заполняющим пространством полиэдрам (стереоэдрам), причем имеющиеся экспериментальные и теоретические данные указывают на высокую вероятность обнаружения целой серии подобных структур гидратов высокого давления с тетраэдрическими водными каркасами, а также топологически родственных соединений. Из них наиболее вероятны гидраты с 14-гранными полостями, что и определяет состав гидрата как шесть молекул воды на полость каркаса (обзор результатов см. в работе [1]). Будут рассмотрены различия в некоторых свойствах вновь обнаруженного класса гидратов высокого давления и хорошо изученным классом газовых гидратов, существующих при обычных давлениях. Вторая часть сообщения будет посвящена другому классу клатратных гидратов — гидратам пералкилониевых солей и двойным гидратам пералкилониевых солей с газами. Наиболее интересный результат здесь связан с обнаруженной недавно возможностью существования нескольких гидратных фаз с различной стехиометрией, однако относящихся к одному структурному типу. Применение прецизионных методов физико-химического анализа еще 15-20 лет назад позволило установить, что в большинстве подобных систем в весьма узком концентрационном интервале образуется по 2-4 гидратные фазы (для бромида тетрабутиламмония в интервале концентраций соли 2-4 мол.% имеется 4 фазы с гидратными числами $n = 24, 26, 32, 36$ [2]). Структурные исследования показали, что гидрат с $n = 36$ имеет гексагональную структуру I, тогда как многочисленные попытки определить структуру кристаллов, отобранных в ожидаемых областях стабильности остальных трех фаз неизменно приводили к тетрагональной структуре I (ожидаемое гидратное число для этого гидрата $n = 32$). Итогом этих попыток стал достаточно парадоксальный вывод о принадлежности всех трех гидратов с $n = 24, 26, 32$ к тетрагональной структуре I. В докладе будут приведены структурные данные, объясняющие это явление. Работы частично поддерживались Интеграционным проектом СО РАН № 62.

ЛИТЕРАТУРА

1. Komarov V.Yu., Solodovnikov S.F., Grachev E.V., Kosyakov V.I., Manakov A.Yu., Kurnosov A.V., Shestakov V.A. *Crystallography Reviews*, 2007, 13(4), 257-297
2. Дядин Ю.А., Удачин К.А. *Журн. структ. химии*, 1987, 28(3), 75-116.

ОСОБЕННОСТИ ДИССОЦИИАЦИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ 273 К

*Мельников В.П., Нестеров А.Н., Решетников А.М.
(Институт криосферы Земли СО РАН, Тюмень)*

PARTICULARITIES OF DISSOCIATION OF GAS HYDRATES AT TEMPERATURES BELOW 273 K

*Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M.
(Institute of Earth Cryosphere, SB RAS, Tyumen)*

Dissociation of small methane, propane and CO₂ hydrate samples formed from water droplets of size 0.25–2.5 mm has been investigated below the ice melting point, where the self-preservation effect is observed for bulk hydrates. The experiments included optical microscopy observations combined with P–T measurements of the dissociation conditions for the methane, propane and CO₂ hydrates. For the first time, the formation of super cooled liquid water during the hydrate dissociation was reliably detected. The formation of the liquid phase was visually observed. The induction time of the ice nucleation for the metastable liquid water depended from the dissociation temperature and a size of water droplets formed during the hydrate dissociation. It was found that values of the dissociation pressure for the small hydrate samples fall on the extension of the water—hydrate—gas equilibrium curve into the metastable region where super cooled water can exist. The molar enthalpy for dissociation of the small hydrate samples below the ice melting point was calculated using Clausius — Clapeyron equation. This value agrees with the enthalpy of dissociation of bulk hydrates into water and gas.

Газовые гидраты — кристаллические образования из молекул воды и низкомолекулярных газов. В природе они широко распространены в форме гидратов природного газа в Мировом океане, начиная с глубин 350–400 м, а также в криолитозоне глубже 250 м [1]. Одним из наиболее ярких научных результатов, полученных в последнее время при изучении свойств газовых гидратов, стало обнаружение явления аномально низкой скорости их диссоциации при температурах ниже 0°С [2,3]. В публикациях российских исследователей [3, 4] это явление получило название эффекта самоконсервации газовых гидратов.

Принято считать, что самоконсервация гидратов обеспечивается за счет образования непроницаемого ледяного покрытия на поверхности гидратных частиц в начальный момент их диссоциации. Образование льда при диссоциации гидратов установлено экспериментально, однако сам механизм формирования ледяного покрытия изучен недостаточно и остается мало понятным. Один из предложенных и теоретически обоснованных механизмов эффекта самоконсервации предполагает, что диссоциация гидратов при температурах ниже 273 К может протекать через образование промежуточной переохлажденной воды [5]. Однако достоверные экспериментальные доказательства образования метастабильной воды при диссоциации газовых гидратов до начала настоящих исследований отсутствовали.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное подтверждение теоретически предложенных механизмов диссоциации газовых гидратов при температурах ниже 273 К.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования использовались гидраты метана, пропана и диоксида углерода. Для изучения поведения газовых гидратов был выбран метод визуальных наблюдений с использованием оптической микроскопии. Дополни-

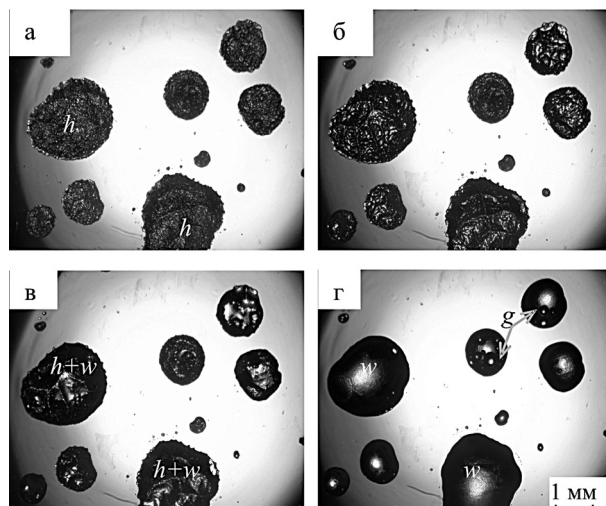


Рис. 1. Диссоциация гидратов метана при 274 К: (а) $P=5,53$ МПа; (б) $P=2,88$ МПа, начало диссоциации; (в) $P=2,88$ МПа, через 3 мин. после начала диссоциации; (г) $P=2,88$ МПа, через 36 мин. после начала диссоциации; h — гидрат, w — вода, g — пузырьки газа в воде.

тельно проводились измерения давления и температуры в исследуемой системе. Детальное описание экспериментальной установки, а также методик получения гидратов и изучения их диссоциации приведено в [6]. Основным ее элементом является реактор, рассчитанный на рабочее давление 15 МПа. На боковой поверхности реактора имеются смотровые окна для визуального наблюдения процессов, происходящих внутри реактора. Реактор располагается в термостатируемой камере Teledor. Наблюдение за процессами образования/диссоциации гидратов осуществляется при помощи катетометра В-630, окуляр зрительной трубы которого состыкован с цифровой фотокамерой. Изображение, получаемое фотокамерой, выводится на экран монитора и параллельно записывается на DVD.

Методика приготовления образцов гидратов состояла в следующем. Дистиллированную воду в количестве 1,5-2,5 г распыляли в виде мелких капель на прозрачную пластину из оргстекла. Предварительно реактор и пластинка охлаждались до температуры 253-258 К, так что при распылении воды на поверхности пластины образовывались частицы льда, имеющие форму близкую к сферическому сегменту с диаметром основания 0,15-2,5 мм и высотой 0,3 мм. Таким образом, для получения гидратов использовался лед. После заправки реактора газом, его медленно нагревали до температуры, выше точки плавления льда.

Для изучения поведения полученных образцов гидратов вне области их термодинамической стабильности в реакторе устанавливалась выбранная температура, после чего медленно понижалось давление. Скорость падения давления регулировалась таким образом, чтобы не вызывать уменьшения температуры в реакторе. О разложении гидратов судили по визуально фиксируемому разрушению их поверхности, появлению островков жидкой фазы и выделению пузырьков газа из жидкости. Давление, при котором визуально фиксировались первые изменения, происходящие с гидратными частицами, принимали за давление диссоциации гидратов P_d при заданной температуре.

В качестве примера тестирования методики и оборудования на рис. 1 приводятся изменения, визуально наблюдаемые при диссоциации гидратов метана при температуре 274 К. При этой температуре и начальном давлении в реакторе 5,53 МПа стабильной фазой явля-

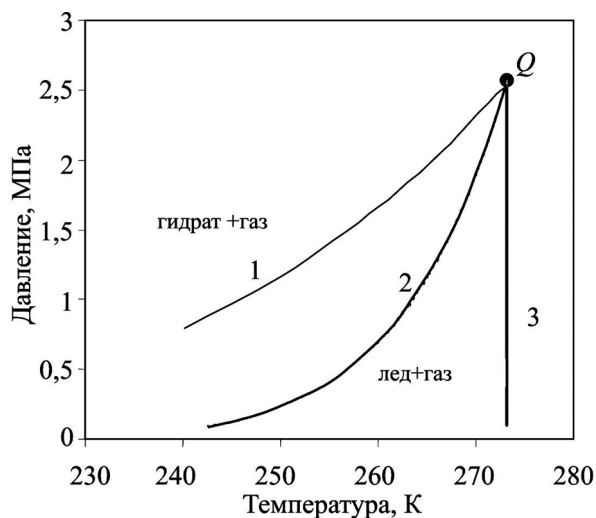


Рис. 2. Фрагмент диаграммы состояния системы вода—газ (с избытком газа): 1 — кривая равновесия лед—гидрат—газ; 2 — метастабильное продолжение равновесной кривой вода—гидрат—газ; 3 — кривая плавления льда; Q — квадрупольная точка равновесия 4-ех фаз лед—вода—гидрат—газ.

ются гидраты, рис. 1(а). При понижении давления диссоциация гидратов начиналась при 2,88 МПа, рис. 1(б). В этот момент вентиль для стравливания газа из реактора закрывали и дальнейшие наблюдения проводили при давлении $P_d = 2,88$ МПа.

На рис. 1(г) в некоторых каплях воды видны пузырьки газа, выделившегося при диссоциации гидратов. Значение давления диссоциации $P_d = 2,88$ МПа гидратов метана хорошо согласуется с литературными данными для давления трехфазного равновесия вода—гидрат—газ при температуре 274 К [1].

Результаты и обсуждение. На рис. 2 показан фрагмент диаграммы состояния системы вода — метан для температур ниже 273 К. Кривая 1 представляет линию трехфазного равновесия лед—гидрат метана—газ, построенную по известным литературным данным. Область диаграммы выше этой линии отвечает P , T условиям, при которых стабильной фазой является гидрат метана. В области, ограниченной кривыми 1 и 3 стабильной фазой будет обычный (гексагональный) лед. Кривая 2 является продолжением линии равновесия вода—гидрат—газ в область существования переохлажденной (метастабильной) воды. До выполнения настоящих исследований экспериментальных данных для метастабильного равновесия переохлажденная вода—гидрат—газ не имелось, но кривая 2 может быть рассчитана. Для гидратов метана и CO_2 такие расчеты впервые были выполнены Истоминим и др. (2006), а для гидратов пропана — Квоном В.Г. (2008).

Экспериментально измеренные для различных температур значения давления P_d диссоциации гидратов метана, пропана и CO_2 образованных в каплях воды, представлены на рис. 3. При температурах выше температуры в квадрупольной точке (T_Q) значения P_d совпадают с равновесным давлением диссоциации объемных гидратов P_{eq} . При температурах ниже T_Q и вплоть до 253 К для гидратов метана, 263 К для гидратов пропана и 249 К для гидратов CO_2 экспериментально измеренные значения хорошо ложатся на продолжение

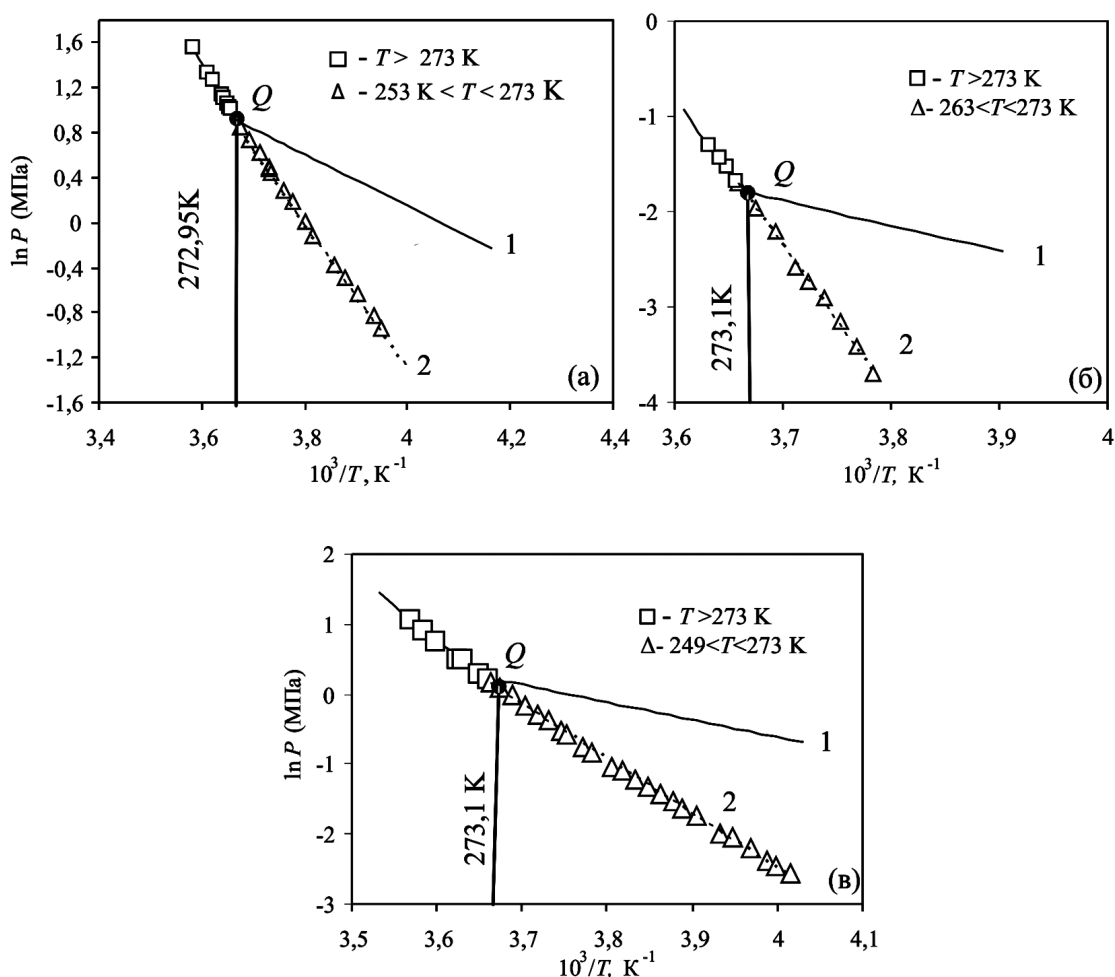


Рис. 3. Экспериментальные значения давления диссоциации гидратов метана (а), пропана (б) и CO₂ (в), образованных в каплях воды (символы) и равновесные значения давления диссоциации объемных гидратов (сплошная кривая 1). Пунктирная кривая 2 — расчетная линия метастабильного равновесия переохлажденная вода—гидрат—газ.

равновесной кривой вода—гидрат—газ в область возможного существования переохлажденной воды и могут быть выражены с помощью следующего регрессионного соотношения

$$\ln(P_d / P_0) = A - B/T, \quad (1)$$

где $P_0 = 1$ МПа. Значения коэффициентов A , B и коэффициента регрессии r^2 даны в табл. 1.

Таблица 1

Значения коэффициентов и в уравнении (1)

Газ-гидратообразователь	A	B, K	Интервал температур, К	r^2
метан	24,763	6509,1	253–273	0,998
пропан	54,607	15402	263–273	0,998
диоксид углерода	28,61	7774,7	249–273	0,998

Используя экспериментальные значения P_d (уравнение (1)) и уравнение Клаузиуса-Клапейрона для энтальпии диссоциации гидратов ΔH

$$\Delta H = -zR \frac{d(\ln P_d)}{d(1/T)}, \quad (2)$$

находим для энтальпии диссоциации гидратов ниже T_Q

$$\Delta H = zRB, \quad (3)$$

где z — сжимаемость газа, R — универсальная газовая постоянная.

Для вычисления z использовалось уравнение состояния Пенга-Робинсона. Для метана и диоксида углерода значение z рассчитывалось для середины температурного интервала, указанного в таблице и соответствующего значения P_d , для пропана $z = 1$.

Рассчитанные по уравнению (3) значения энтальпии диссоциации ΔH равняются 51,7 кДж/моль для гидратов метана, 129,2 кДж/моль для гидратов пропана и 58,4 кДж/моль для гидратов CO_2 и хорошо согласуются с литературными данными для энтальпии диссоциации соответствующих гидратов на воду и газ.

Образование жидкой фазы (переохлажденной воды) наблюдалось визуально при диссоциации гидратов метана в интервале температур 253-273 К, гидратов пропана — 263-273 К и гидратов CO_2 — 249-273 К.

На рис. 4 показана последовательная серия визуально наблюдаемых изменений при 267,5 К, происходящих при диссоциации гидратов пропана. На рис. 4(а) присутствуют только гидраты пропана. Через час наблюдений видны (рис. 4(б)) капли воды, образовавшиеся на месте гидратов (в основном это капли размером 0,2-0,3 мм), а также крупные капли (1-2 мм), в которых присутствуют как жидкая фаза, так и гидраты. Интересно, что наличие гидратов в каплях не вызывало кристаллизацию воды, тогда как присутствие льда ускоряет процесс образования гидратов. Только на 67 минуте после начала диссоциации гидратов отдельные наиболее крупные капли воды (но не все) перешли в лед. При этом их кристаллизация происходила мгновенно, в отличие от конечной скорости роста гидратов на поверхности льда. Основная же масса мелких капель воды и даже некоторые крупные капли не закристаллизовались даже спустя 1,5 ч после начала диссоциации, рис. 4(в).

Установлено, что индукционный период кристаллизации переохлажденной воды, образующейся при диссоциации гидратов, зависел от температуры при которой проходил эксперимент, изменяясь от десятков часов при 270 К до нескольких секунд при 250 К.

Необычное поведение гидратов газов, ранее не описанное в литературе, наблюдалось нами в термобарической области, ограниченной на фазовой диаграмме линиями равновесия лед—гидрат—газ (кривая 1, рис.2) и метастабильного равновесия переохлажденная вода—гидрат—газ (кривая 2, рис.2). Наши исследования поведения гидратов метана, в области ограниченной этими линиями и изотермой $T=253$ К показали, что гидраты могут длительное время существовать как метастабильная фаза без видимых признаков диссоциации. Непрерывные наблюдения продолжались 14 дней, после чего давление в реакторе было понижено. При пересечении линии метастабильного равновесия переохлажденная вода—гидрат—газ наблюдалось образование воды. Образование переохлажденной воды означает, что образцы гидратов не содержали непрореагировавший лед, а также то, что лед не образовался за все время наблюдений гидратов, находящихся вне области их термодинамической стабильности. Действительно, присутствие или образование льда при нахождении гидратов в области, ограниченной кривыми 1 и 2 делало бы невозможным наблюдение об-

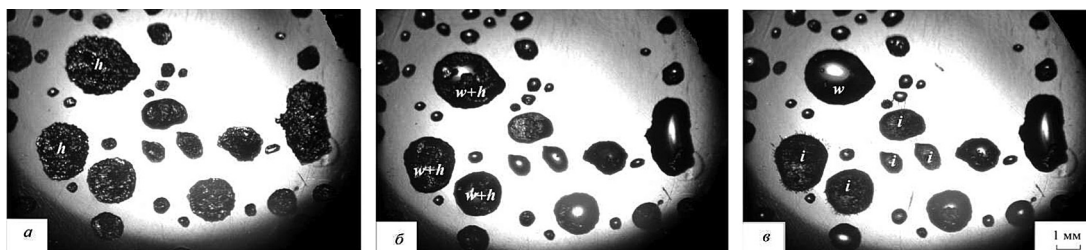


Рис. 4. Образование метастабильной (переохлажденной) воды и ее кристаллизация при диссоциации гидратов пропана: а — 0 мин.; б — 62 мин.; в — 89 мин. $T=267,5$ К; $P=0,054$ МПа; h — гидрат; w — вода; i — лед.

разования метастабильной воды при пересечении линии метастабильного равновесия переохлажденная вода—гидрат—газ, поскольку метастабильная вода не может сосуществовать со стабильной фазой льда и быстро кристаллизуется. Следовательно, устойчивость образцов гидратов метана, в области, ограниченной кривыми 1, 2 и изотермой $T=253$ К в наших экспериментах не была связана с эффектом их самоконсервации, поскольку самоконсервация предполагает образование защитного ледяного покрытия. Устойчивость метастабильных газовых гидратов в нашем случае объясняется наличием значительного энергетического барьера (энергии активации) для перестройки кубической кристаллической структуры гидратов в гексагональную структуру льда. Такая перестройка происходит легче через образование промежуточной переохлажденной воды, однако такой механизм диссоциации гидратов возможен только в P, T области, ниже линии метастабильного равновесия переохлажденная вода—гидрат—газ.

Аналогичное поведение наблюдалось для гидратов пропана и CO_2 в области, ограниченной кривыми 1, 2 и изотермами 263 К и 249 К соответственно.

Выводы. 1. Получены экспериментальные доказательства двухстадийного механизма диссоциации газовых гидратов при $T < 273$ К с образованием на первой стадии переохлажденной (метастабильной) воды и ее кристаллизации на второй стадии.

2. Впервые измерены давления диссоциации гидратов метана, пропана и CO_2 на переохлажденную воду и газ.

3. Впервые установлено, что в термобарической области, ограниченной на фазовой диаграмме линиями равновесия лед—гидрат—газ, метастабильного равновесия переохлажденная вода—гидрат—газ и изотермой 253 К для гидратов метана, 263 К для гидратов пропана и 249 К для гидратов CO_2 , где стабильной фазой воды является гексагональный лед, гидраты могут длительно существовать в метастабильном состоянии без визуально наблюдаемых признаков диссоциации. Устойчивость таких гидратов не связана с известным эффектом самоконсервации гидратов, а обусловлена затруднениями твердофазового перехода гидрат→лед.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 10-05-00270-а), интеграционного проекта СО РАН (09-62) и программы фундаментальных исследований ОНЗ РАН (проект 11-6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. — М.: Недра, 1992. — 236с.
2. Davidson D.W., Garg S.K., Gough S.R. et al. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1986. V. 50. — P. 619-623.

3. Якушев В.С. // ЭИ ВНИИГазпрома, сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. 1988. №4. — С. 11-14.
4. Якушев В.С., Истомин В.А. // Геохимия. 1990. №6. — С. 899-903.
5. Истомин В.А., Квон В.Г., Дуров В.А. // Газовая промышленность, спецвыпуск «Газовые гидраты». 2006. — С. 32-35.
6. Решетников А.М. Экспериментальное изучение метастабильных состояний при диссоциации газовых гидратов ниже температуры 273 К: дис. ... к-та техн. наук. Тюмень, ИКЗ СО РАН. 2010. — 123 с.

УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ОБЪЕМНОЙ ОБЛАСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТА ПРИ ИНЖЕКЦИИ ГАЗА В ПОРИСТУЮ СРЕДУ, В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ ЗАПОЛНЕННУЮ ГАЗОМ И ВОДОЙ

Мусакаев Н.Г.¹, Хасанов М.К.²

(¹Тюменский филиал Института теоретической и прикладной механики им. С.А.Христиановича СО РАН, Тюмень; ²Стерлитамакская государственная педагогическая академия им. Зайнаб Бишиевой, Стерлитамак)

THE CONDITIONS OF FORMATION VOLUMETRIC AREA OF HYDRATE FORMATION DURING GAS INJECTION IN THE POROUS MEDIUM, WHICH IN INITIAL CONDITION IS FILLED BY GAS AND WATER

Musakaev N.G.¹, Khasanov M.K.²

(¹Tyumen Branch of Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS, Tyumen; ²Sterlitamak State Pedagogical Academy, Sterlitamak)

The process of gas hydrate formation in the natural reservoir saturated with gas and water, as a result of gas injection, is considered. It is shown that, depending on the parameters of the injected gas, hydrate formation may occur both on the front surface and in the extended region. The conditions are presented, which separate these two modes of gas hydrate formation.

Введение. Одной из проблем нефтегазовой отрасли на протяжении всей ее истории является образование газовых гидратов, особенно при высоком давлении и низкой температуре [1, 2]. Газовые гидраты — это кристаллические соединения, образовавшиеся в результате внедрения молекул газа в пустоты кристаллических структур, составленных из молекул воды. Кристаллы газовых гидратов по виду напоминают лед или спрессованный снег, но при этом их структура отличается от кристаллической структуры льда. Обычно в качестве гидратов выступают соединения воды и метана, этана, пропана, бутана, изобутана, азота, углекислого газа и сероводорода [2-5].

В настоящее время процесс образования гидратов имеет чаще негативный оттенок, что обусловлено, в первую очередь, с материальными затратами на устранение гидратных отложений при добыче и транспортировке углеводородного сырья. Однако образование газовых гидратов может иметь и положительный аспект, например, связанный с возможностью хранения газа в гидратном состоянии в пористых структурах. Это обусловлено тем, что массовое содержание газа в газогидратном состоянии в единице объема при одинаковых условиях в несколько раз выше, чем в свободном состоянии. Поэтому при переходе в гидратное состояние газ резко уменьшает свой объем. Это свойство газовых гидратов можно

использовать для увеличения емкости подземных резервуаров для хранения углеводородного газа [5, 6].

Математическая модель. Пусть пористый пласт в начальный момент времени заполнен газом (метаном) и водой, давление и температура которых в исходном состоянии соответствуют термодинамическим условиям существования их в свободном состоянии. Через скважину, вскрывшую пласт на всю толщину, закачивается такой же газ. Пусть в результате закачки газа от границы скважины вглубь пласта начинает образовываться гидрат. При этом в пласте возникают три характерные области. В ближней области, находящейся вблизи скважины, вода полностью перешла в газогидратное состояние, поэтому в порах присутствуют только газ и гидрат. В дальней области поры пласта заполнены газом и водой. В промежуточной области происходит образование гидрата, в этой зоне газ, вода и гидрат находятся в состоянии термодинамического равновесия. Таким образом, в пористом пласте возникает две поверхности: между дальней и промежуточной областями, где начинается переход воды в гидрат, и между ближней и промежуточной областями, на которой заканчивается процесс гидратообразования.

Для описания процессов, происходящих при нагнетании газа в пласт, примем следующие допущения: температуры пористой среды и насыщающего вещества (газа, гидрата или воды) совпадают; гидрат является двухкомпонентной системой с массовой концентрацией газа G , пористость m постоянна, скелет пористой среды, вода, гидрат несжимаемы и неподвижны ($\rho_j, v_j = \text{const}, j = sk, l, h$), газ калорически совершенный: $p = \rho_g R_g T$. Здесь ρ_j и v_j ($j = sk, l, g, h$) — истинная плотность и скорость j -й фазы соответственно, p — давление, T — температура, R_g — газовая постоянная; нижние индексы sk, h, l и g относятся к скелету, гидрату, воде и газу соответственно.

Система основных уравнений для рассматриваемой задачи в осесимметричном случае имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} (m S_g \rho_g) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (v m S_g v_g \rho_g) = -m G \rho_h \frac{\partial S_h}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (m S_l \rho_l) = -m(1-G) \rho_h \frac{\partial S_h}{\partial t}, \quad (2)$$

$$m S_g v_g = -\frac{k_g}{\mu_g} \frac{\partial p}{\partial r}, \quad (3)$$

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + m c_g S_g v_g \rho_g \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + m L_h \rho_h \frac{\partial S_h}{\partial t}, \quad (4)$$

$$k_g \approx k_0 S_g^3, \quad (5)$$

где S_j ($j = g, l, h$) — насыщенность пор j -й фазой ($S_g + S_l + S_h = 1$); k_g и μ_g — проницаемость и динамическая вязкость для газа; ρc и λ — удельная объемная теплоемкость и коэффициент теплопроводности системы «скелет пористой среды — насыщающее вещество»; L_h — удельная теплота гидратообразования.

В области образования гидрата примем, что температура и давление связаны условием фазового равновесия [4]:

$$T = T_0 + T_* \ln (p/p_{s0}), \quad (6)$$

где T_0 — исходная температура системы, p_{s0} — равновесное давление, соответствующее исходной температуре, T_* — эмпирический параметр, зависящий от вида газогидрата.

На границах между областями выполняются условия баланса массы и тепла:

$$\begin{aligned} \left[m(S_h \rho_h (1-G) + S_l \rho_l) \dot{r}_{(i)} \right] &= 0, \\ \left[m \left(S_g \rho_g \left(v_g - \dot{r}_{(i)} \right) - S_h \rho_h G \dot{r}_{(i)} \right) \right] &= 0, \\ \left[\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right] &= \left[m L_h \rho_h S_h \dot{r}_{(i)} \right], \end{aligned} \quad (7)$$

а также условия непрерывности давления и температуры. Здесь $[\psi]$ — скачок параметра ψ на границе $r_{(i)}$ ($i = s, m$); $r_{(s)}$ — граница между ближней и промежуточной областями, $r_{(m)}$ — граница между промежуточной и дальней областями; точка над $r_{(i)}$ означает скорость движения границы.

Начальные и граничные условия для рассматриваемой задачи имеют вид:

$$\begin{aligned} t = 0, r \geq r_w : \quad T = T_0, \quad p = p_0, \\ t > 0, r = r_w : \quad -\frac{k_g \pi}{\mu_g R_g T_w} \left(r \frac{\partial p}{\partial r} \right) = Q_g. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь полагается, что для рассматриваемой задачи пласт в начальный момент времени насыщен газом и водой, давление p_0 и температура T_0 которых в исходном состоянии соответствуют термодинамическим условиям существования их в свободном состоянии ($p_0 \leq p_{s0}$, p_{s0} — величина равновесного давления, соответствующего исходной температуре T_0). Также принимается, что при закачке газа с постоянным массовым расходом Q_g при постоянной температуре T_w размер скважины r_w слабо сказывается на особенностях протекания процесса.

Сформулированная выше задача (1)-(8) имеет автомодельное решение, т.е. параметры описывающие процесс могут быть выражены как функция автомодельной координаты:

$$\xi = r / \sqrt{\chi t} \quad (\chi = \lambda / \rho c \text{ — температуропроводность пласта}).$$

Условие возникновения объемной области гидратообразования. Рассмотрим существование решений с фронтальной поверхностью образования гидратов. В этом случае промежуточная область отсутствует, образование газового гидрата полностью происходит на границе $\xi_{(s)}$ между первой областью, где в порах присутствуют только газ и гидрат, и второй областью пласта, поры которой заполнены газом и водой.

Для параметров, характеризующих систему «скелет пористой среды — насыщающее вещество», приняты следующие значения: $m = 0,1$, $G = 0,12$, $T_0 = 280$ К, $T_* = 10$ К, $p_{s0} = 5,5$ МПа, $\rho_{sk} = 2000$ кг/м³, $\rho_h = 900$ кг/м³, $\rho_l = 1000$ кг/м³, $R_g = 520$ Дж/(К·кг), $\rho c = 2,5 \cdot 10^6$ Дж/(К·м³), $\lambda = 2$ Вт/(К·м), $k_0 = 10^{-14}$ м², $\mu_g = 10^{-5}$ кг/(м·с), $c_{sk} = 1000$ Дж/(К·кг), $c_h = 900$ Дж/(К·кг), $c_l = 4200$ Дж/(К·кг), $c_g = 1560$ Дж/(К·кг), $L_h = 5 \cdot 10^5$ Дж/кг, где c_j ($j = sk, h, l, g$) — удельная теплоемкость вещества.

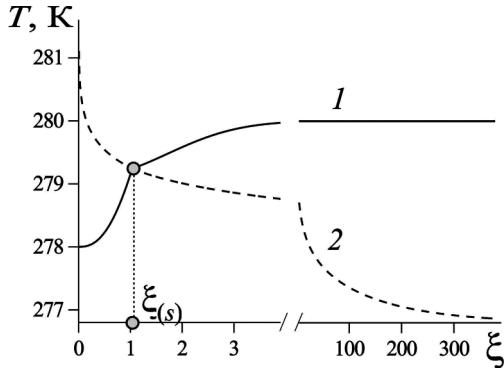


Рис. 1. Зависимость температуры от автомодельной координаты ξ : линия 1 — температура пласта, линия 2 — равновесной температуре, полученной согласно условию фазового равновесия (6).

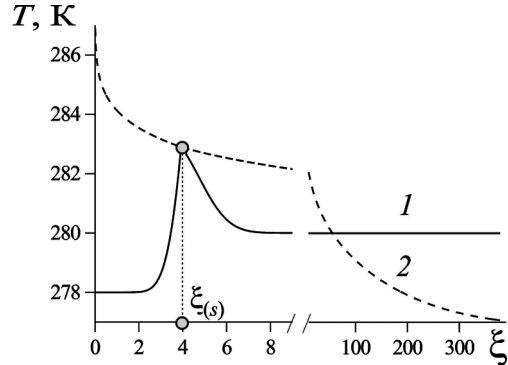


Рис. 2. Зависимость температуры пласта (линия 1) и равновесной температуры (линия 2) от автомодельной координаты ξ .

На рис. 1 представлены распределения температуры и давления при нагнетании газа (метана) с массовым расходом $Q_g = 0,02$ кг/(м·с) и с температурой $T_w = 278$ К в пласт с начальным давлением $p_0 = 4$ МПа и исходной водонасыщенностью $S_{j0} = 0,2$. Из рисунка видно, что температура пласта перед фронтом гидратообразования ниже равновесной температуры, а за фронтом — выше этой температуры. Следовательно, в этом случае можно говорить о существовании решения с фронтальной поверхностью образования гидрата.

При увеличении массового расхода закачиваемого в пласт газа до $Q_g = 0,1$ кг/(м·с) температура пласта за фронтом гидратообразования (рис. 2) опускается ниже равновесной температуры (пунктирная линия 2), т.е. в этой области наблюдается переохлаждение воды. Таким образом, при данном массовом расходе модель с фронтальной поверхностью образования гидрата не позволяет построить физически непротиворечивое решение. Для устранения этого противоречия необходимо вводить протяженную область гидратообразования.

Опираясь на результаты проведенных расчетов, можно говорить, что при нагнетании газа в пласт с постоянным массовым расходом в осесимметричном случае существуют два режима образования гидрата: с фронтальной поверхностью и объемной зоной образования гидрата.

Опуская громоздкие выкладки, можно записать следующее условие возникновения в осесимметричном случае объемной области фазовых переходов [6]:

$$\frac{(T_{(s)} - T_w) \exp\left(-\frac{\xi_{(s)}^2}{4} - \frac{Pe_{(1)}}{2p_0^2} p_{(s)}^2\right)}{\int_0^{\xi_{(s)}} \xi^{-1} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{Pe_{(1)}}{2p_0^2} p_{(1)}^2\right) d\xi} - \frac{\Delta T \cdot S_{h(1)}}{2} \xi_{(s)}^2 < \frac{T_*}{2k_{(2)} p_{(s)}^2} \left(KS_{h(1)} \xi_{(s)}^2 - \frac{Q_g \mu_g R_g T_w}{\pi} \exp\left(-\frac{\xi_{(s)}^2}{4\eta_{(1)}}\right) \right)$$

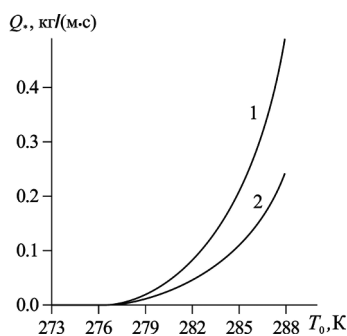


Рис. 3. Зависимость величины массового расхода нагнетаемого газа Q^* от исходной температуры пласта T_0 при разных значениях абсолютной проницаемости пласта k_0 . Линии 1 и 2 соответствуют $k_0 = 10^{-14}$ и $5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$. $T_w = 278 \text{ К}$, $S_{j0} = 0,2$.

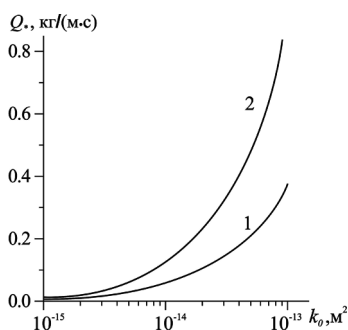


Рис. 4. Зависимость величины массового расхода нагнетаемого газа Q^* от абсолютной проницаемости пласта при разных значениях начальной температуры пласта T_0 . Линии 1 и 2 соответствуют $T_0 = 280$ и 282 К . $T_w = 278 \text{ К}$, $S_{j0} = 0,2$.

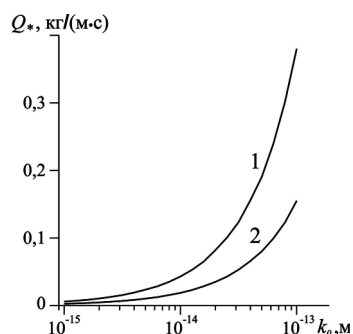


Рис. 5. Зависимость величины массового расхода нагнетаемого газа Q^* от абсолютной проницаемости пласта при разных значениях исходной водонасыщенности пласта S_{j0} . Линии 1 и 2 соответствуют $S_{j0} = 0,2$ и $0,4$.

где $Pe_{(1)} = \frac{\rho_g c_g k_{(1)} p_0}{\lambda \mu_g}$, $\eta_{(1)} = \frac{1}{\chi} \frac{k_{(1)} p_0}{m S_{g(1)} \mu_g}$, $p_{(s)}$ — давление на границе $\xi_{(s)}$; индексами в скобках 1 и 2 снабжены параметры первой и второй областей.

Проведенные расчеты показывают, что проницаемость k_0 и исходная температура пласта T_0 являются основными параметрами, влияющие на величину массового расхода нагнетаемого газа Q^* , при которой фронтальная поверхность гидратообразования переходит в объемную зону.

Так из рис. 3 видно, что при нагнетании газа с температурой ниже исходной температуры пласта с повышением T_0 величина Q^* увеличивается. Если же закачивать теплый газ ($T_w > T_0$), то величина Q^* равна нулю (рис. 3), что означает возникновение объемной области образования гидрата при любом массовом расходе.

Величина массового расхода Q^* повышается с увеличением проницаемости (рис. 4). Это обусловлено тем, для возникновения объемной области образования гидрата давление на поверхности фазовых переходов должно превысить равновесное давление p_{s0} , а с увеличением проницаемости пласта давление в ближней области пласта уменьшается.

Для каждого значения проницаемости существует своя величина массового расхода газа Q^* , при превышении которого возможна лишь объемная область образования гидрата (рис. 4 и 5).

Результаты проведенных в работе расчетов показали, что для значений проницаемости $k_0 = 10^{-12} \div 10^{-15} \text{ м}^2$ (характерных для реальных пластов) с погрешностью порядка 1-2% в качестве условия существования фронтального решения можно принять соотношение: $p_{(s)} < p_{s0}$.

Действительно, в случае $p_{(s)} < p_{s0}$ температура на фронте превышает величину начальной

температуры и, как следствие, ведет к снижению температуры пласта за фронтом гидратообразования. А так как коэффициент пьезопроводности при рассматриваемых значениях проницаемости значительно выше коэффициента температуропроводности, то температура пласта снижается быстрее, чем давление и однозначно связанная с ним равновесная температура. Это приводит к возникновению в рамках фронтальной модели ситуации переохлаждения воды за фронтом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макогон Ю.Ф., Саркисянц Г.А. Предупреждение образования гидратов при добыче и транспорте газа. — М.: Недра, 1966.
2. Брилл Дж.П., Мукерджи Х. Многофазный поток в скважинах. — М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2006.
3. Sloan E.D. Natural Gas Clathrate Hydrates. — New York: Marcel Dekker, 1998.
4. Истомина В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. — М.: Недра, 1992.
5. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. — М.: Химия, 1980.
6. Шагапов В.Ш., Мусакаев Н.Г., Хасанов М.К. Образование газогидрата в пористом резервуаре, частично насыщенном водой, при инъекции холодного газа // Прикладная механика и техническая физика. 2008. Т. 49, №3. — С. 137-150.

АБЛЯЦИЯ НЕПРОНИЦАЕМЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ПОТЕНЦИАЛЬНОМ ПОТОКЕ

Пеньковский В.И., Корсакова Н.К.

(Институт гидродинамики им. М.А.Лаврентьева СО РАН, Новосибирск)

ABLATION OF IMPERMEABLE INCLUSIONS IN POTENTIAL FLOW

Pen'kovskii V.I., Korsakova N.K.

(Lavrent'ev Institute of Hydrodynamics, SB RAS, Novosibirsk)

A mathematical model of mass loss from surfaces of streamlined by potential flow impermeable massifs of rock salt, closed frozen earth inclusions or gas-hydrates are proposed. Mass loss from the surface of dissolving massif or heat application to melting(decomposition) massif are described by the same convective-diffusion laws. The two-dimensional potential flow cases permitting to write the analytical solutions were considered. Generally, the finite-element method was applied for solving the problem. Some experimental results are presented.

1. Введение. Образующиеся в районах вечной мерзлоты непроницаемые массивы породы, заполненные льдом или газогидратами, противofильтрационные завесы, непроницаемые включения типа диапиров, состоящие из растворимой в воде каменной соли, подвергаются изменениям в процессе фильтрации и массопереноса в потоке подземных вод. Воздействие этих процессов приводит к растворению, таянию или разложению непроницаемых включений, изменению физической картины течения.

Унос вещества, как и подвод тепла, описываются законами конвективной диффузии. При этом соотношение диффузионной и конвективной составляющих потока различно в различных областях течения. В приграничной к обтекаемому телу области преобладающим является диффузионный процесс (малые числа Пекле), а во внешней области — конвективный (большие числа Пекле). Величина потока тепла (вещества) прямо пропорциональна коэффициенту диффузии, разности между температурой (концентрацией вещества) у поверхности тела и температурой (концентрацией вещества) в набегающем потоке и обрат-

но пропорциональна толщине пограничного слоя. В свою очередь, эту толщину можно считать обратно пропорциональной скорости обтекания массива.

2. Постановка плоской задачи. Рассмотрим плоскую задачу, соответствующую плановому потоку грунтовых вод, обтекающему одиночный диапир, газогидрат или плоско-вертикальному потоку, обтекающему ленточный массив мерзлоты (газогидрата). Примем следующие допущения:

1) поток жидкости потенциальный, то есть существует аналитическая функция $f(z) = \varphi(x, y; t) + i\psi(x, y; t)$ такая, что

$$u = \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v = \frac{\partial \varphi}{\partial y} = -\frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad (1)$$

где u, v — компоненты скорости, φ, ψ — сопряженные гармонические функции, x, y — координаты, t — время, $z = x + iy$ — комплексная переменная;

2) нормальная составляющая v_{nc} скорости перемещения точек обтекаемого контура γ пропорциональна величине проекции v , скорости потока жидкости на касательную к контуру γ

$$v_{nc} = -a |v_s|. \quad (2)$$

Предположение 2) равносильно гипотезе о том, что приток тепла к массиву (в случае оттаивания мерзлоты) или отвод вещества (в случае реакций растворения или разложения) от массива осуществляется сквозь некоторый диффузионный пограничный слой, толщина которого обратно пропорциональна величине скорости v_s обтекания границы γ массива. Таким образом, можно считать, что константа a пропорциональна коэффициенту диффузии и перепаду температур набегающего потока и массива в случае процесса оттаивания или недостатку насыщения жидкости веществом, слагающим массив, в случае процесса растворения.

Пусть уравнение $F(x, y; t) = 0$ представляет изменяющийся во времени обтекаемый контур γ . Дифференцируя это уравнение полным образом по t

$$\frac{\partial F}{\partial t} + F_x \frac{dx_c}{dt} + F_y \frac{dy_c}{dt} = 0$$

и, учитывая, что при орте \vec{n}_0 внешней к контуру нормали

$$v_{nc} = \vec{v}_c \cdot \vec{n}_0 = (F_x dx_c / dt + F_y dy_c / dt) / F_n, \quad F_n = \sqrt{F_x^2 + F_y^2}$$

получим

$$v_{nc} = -F_t / F_n$$

или, принимая во внимание соотношение (2),

$$F_t / F_n = a |v_s| = a |\varphi_s|. \quad (3)$$

Следует заметить, что скорость фильтрации отличается от истинной скорости движения частиц на величину пористости. При рассмотрении процессов оттаивания мерзлоты или растворения массивов в пористых средах этот факт может быть учтен с помощью соответствующим образом подобранного коэффициента кинетики a .

Выведем ещё одно условие на подвижном контуре. Нормальная составляющая относи-

тельной скорости v_m потока жидкости выражается в виде $v_m = \partial\varphi/\partial n - v_{nc}$, а поток массы жидкости q_0 сквозь контур формулой $q_0 = \rho_0(\varphi_n - v_{nc})$. Здесь ρ_0 — плотность жидкости. Приток q_1 массы жидкости, обусловленный фазовым переходом в процессе оттаивания массива льда (или разложения газогидрата) с массовым содержанием воды ρ_1 , вычисляется в виде $q_1 = \rho_1 v_{nc}$. В случае растворения массива соли следует положить $\rho_1 = 0$. Таким образом, в общем случае условие непроницаемости контура записывается в виде $q_0 + q_1 = 0$ или

$$\varphi_n = \varepsilon v_{nc}, \quad \varepsilon = 1 - \rho_1 / \rho_0. \quad (4)$$

Учитывая соотношения Римана (1) в натуральной системе координат $\varphi_n = \psi_s$, $\varphi_s = -\psi_n$ нахождение аналитической функции $f(z)$ и формы контура $F(x, y; t)$ сводится к решению начально-краевой задачи

$$\begin{cases} \frac{\partial\psi}{\partial s} = \varepsilon a \left| \frac{\partial\varphi}{\partial s} \right|, & z = z_k \in \gamma \\ F_t / F_n = a \left| \frac{\partial\varphi}{\partial s} \right|, & F(z_k; 0) = F_0(z_k) \\ \lim \frac{df}{dz} = \bar{u}_\infty, & z \rightarrow \infty \end{cases} \quad (5)$$

Здесь u_∞ обозначает вектор скорости течения на бесконечности. Рассмотрим некоторые тривиальные примеры, допускающие аналитические решения.

3. Обтекание круга циркуляционным потоком жидкости. Пусть $F = x^2 + y^2 - R^2(t) = 0$ искомое уравнение контура кругового массива ($R(0) = 1$), обтекаемого циркуляционным потоком с циркуляцией $\Gamma = const$. Комплексный потенциал потока ищем в виде вихреисточника

$$f(z) = \frac{-\Gamma + iN}{2\pi i} \ln z; \quad \varphi = \frac{N}{2\pi} \ln r + \frac{-\Gamma\Theta}{2\pi}, \quad \psi = \frac{\Gamma}{2\pi} \ln r + \frac{N\Theta}{2\pi}, \quad (z = re^{i\Theta}).$$

Поскольку элемент дуги контура $ds = -R(t)d\Theta$, то для касательной к контуру скорости получаем $v_s = \varphi_s = \varphi_\Theta \Theta_s = \Gamma / (2\pi R(t))$. Из первого условия задачи (5) получаем $\psi_s = -N / (2\pi R) = a\varepsilon\Gamma / (2\pi R)$, откуда следует $N = -a\varepsilon\Gamma$. Из второго условия в (5) получаем дифференциальное уравнение для определения радиуса контура

$$F_t / F_n = -\frac{dR}{dt} = \frac{a\Gamma}{2\pi R},$$

откуда с учетом начального условия следует $R(t) = \sqrt{1 - a\Gamma t / \pi}$. Массив исчезает, когда $t = T = \pi / (a\Gamma)$. Эта формула может быть использована для определения величины a в условиях лабораторного эксперимента.

4. Обтекание бесконечного массива в режиме установления. Предположим, что существует некоторая форма симметричного относительно оси x массива, образуемого в процессе длительного его обтекания агрессивной жидкостью. Будем искать уравнение контура массива в виде $F(x, y; t) = y - f_c(x - v_c t) = 0$. Это означает, что контур продвигается вправо, не

изменяя своей формы, с искомой скоростью v_c . Ввиду предполагаемой симметрии рассматривается область течения, ограниченная линиями $y = 0$, $x \in (-\infty, A)$ и $y \geq f_c(x - v_c t)$, $x \in (A, \infty)$. Поскольку в рассматриваемом случае $\varphi_s > 0$, то первое условие задачи (5) можно проинтегрировать. Без ограничения общности возникающую при этом произвольную константу можно положить равной нулю, и для аналитической функции $f_1 = \varphi_1 + i\psi_1 = f(z_1)$ получим краевое условие

$$\psi_1 = 0 : y_1 = y = 0, x_1 = x - v_k t \leq 0; \psi_1 = \varepsilon a \varphi_1 : y_1 = f_k(x_1). \quad (6)$$

Таким образом, область комплексного потенциала $f_1(z_1)$ составляет внутренность угла $(1-\alpha)\pi$ между лучом $\varphi_1 \in (-\infty, 0), \psi = 0$ и прямой линией $\psi_1 = \varepsilon a \varphi_1$, которая наклонена под углом $\pi\alpha = \text{arctg}(\varepsilon a)$ к положительной полуоси $\varphi_1 > 0$.

Отобразим конформно область потенциала f_1 на верхнюю полуплоскость $\eta \geq 0$ вспомогательной комплексной переменной $\zeta = \xi + i\eta$ так, чтобы точка $f_1 = 0$ перешла в точку $\zeta = 0$, а бесконечно удаленная точка $f_1 = \infty$ в бесконечно удаленную точку $\zeta = \infty$. В этой переменной потенциал $w(\zeta)$ принимает вид

$$w(\zeta) = e^{i\pi\alpha} \zeta^{1-\alpha}. \quad (7)$$

Пусть $\zeta = g(z_1) = g_1 + ig_2$ представляет конформное отображение области движения в плоскости z_1 на верхнюю полуплоскость вспомогательной переменной ζ с соответствием точек $g(0) = 0$, $g(\infty) = \infty$. Тогда уравнению контура $F = 0$ в плоскости ζ будет соответствовать уравнение $F = \text{Im } g = g_2 = 0; \eta = 0, \xi \in (0, \infty)$. Последовательно получаем выражения для производных $F_t = -v_c \text{Im } dg/dz_1$, $F_n = |dg/dz_1|; \eta = 0, \xi \geq 0$ и для второго условия в задаче (5)

$$-v_c \text{Im}(dg/dz_1)/|dg/dz_1| = a|dg/dz_1| \text{Re } dw/d\zeta; z_1 \in \gamma, \eta = 0, \xi > 0. \quad (8)$$

Пусть $z_1 = z_1(\zeta)$ — аналитическая функция, обратная к функции $\zeta = g(z_1)$. Тогда $dg/dz_1 = 1/(dz_1/d\zeta)$, $\text{Im}(dg/dz_1)/|dg/dz_1|^2 = \text{Im}(\overline{dz_1/d\zeta}) = -\text{Im}(dz_1/d\zeta)$ и условие (8) с учетом формулы (7) преобразуется к виду

$$\text{Im}(dz_1/d\zeta) = a \cos \pi\alpha (1-\alpha) \xi^{-\alpha} / v_c, \eta = 0, \xi > 0 \quad (9)$$

На линии симметрии потока $\eta = 0, \xi < 0$ имеем $\text{Im } z_1 = 0$ или, дифференцируя, $\text{Im}(dz_1/d\zeta) = 0$. По условиям на действительной оси $-\infty < \xi < \infty$ производная искомой функции $z_1(\zeta)$ легко восстанавливается

$$dz_1/d\zeta = \frac{a}{v_k} \text{ctg} \pi\alpha (1-\alpha) e^{i\pi\alpha} \zeta^{-\alpha}. \quad (10)$$

Удовлетворяя условию на бесконечности $\zeta \rightarrow \infty; \lim((dw/d\zeta)/(dz_1/d\zeta)) = u_\infty$, найдем значение скорости продвижения контура $v_c = u_\infty / \varepsilon$, а после интегрирования соотношения (10) с учетом соответствия точек уравнение контура в параметрическом виде

$$x_1 = x - v_c t = \xi^{1-\alpha} \cos \pi\alpha / v_c, \quad y_1 = y = \xi^{1-\alpha} \sin \pi\alpha / v_c, \quad \xi \in (0, \infty).$$

Таким образом, контур описывается прямой линией $y = a(\varepsilon x - u_\infty t)$, а обтекаемый массив представляет собой клин с углом раствора

$$2\pi\alpha = 2 \operatorname{arctg}(\varepsilon a).$$

5. Абляция солевого диапира в основании Рогунской ГЭС. Характерной особенностью лова плотины Рогунской ГЭС, которую предполагается построить на реке Вахш, является наличие солевого диапира, оголовка которого в настоящее время находится на глубине $y_d^0 \approx 20$ м под руслом реки. Стационарное положение оголовка диапира объясняется естественным ростом последнего со скоростью $V_d \approx 5 \cdot 10^{-2}$ м в год. Ширина флюэтета $2l = 1560$ м, предполагаемый перепад напора между верхним и нижним бьефом на второй очереди введения плотины в эксплуатацию $\Delta H = 300$ м, естественный гидравлический уклон грунтовых вод под руслом реки $i_0 = 2 \cdot 10^{-3}$. Исходя из этих данных, можно определить динамику снижения оголовка во времени после возведения плотины. Предварительно рассмотрим режим равновесного с потоком грунтовых вод положения диапира. Пусть ось x направлена вдоль русла реки, а ось y — вертикально вниз. Чаще всего слоисто неоднородная толща пород земной коры представляет собой предельно анизотропную среду, коэффициент фильтрации $k(y)$ которой является кусочно-постоянной функцией. Таким образом, в пределах каждого слоя компоненты скорости фильтрации u, v определяются в соответствии с законом Дарси $u = k(y)\partial\varphi/\partial x, v = k(y)\partial\varphi/\partial y$ и в отсутствии источников (стоков) удовлетворяют условию неразрывности

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0. \quad (11)$$

Будем исходить из хорошо зарекомендовавшей себя в инженерной практике гидравлической схемы движения грунтовых вод в слоистом грунте. Особенности фильтрации воды в таких грунтах детально изучены Н.К.Гиринским и в монографии П.Я.Кочиной [1]. Исследования земной толщи в районе ГЭС показывают, что проницаемость слоев с глубиной убывает, следовательно, убывать будет с глубиной и горизонтальная составляющая скорости фильтрации. При этом вертикальную составляющую v в соответствии с гидравлической теорией будем предполагать пренебрежимо малой. Полагая в уравнении (11) второе слагаемое равным нулю и интегрируя оставшуюся часть дважды по x , получим выражение $\varphi = C(y)x + \varphi_0$. Здесь φ_0 — некоторая постоянная, а зависимость $C(y) = u(y)$ может быть только линейной, поскольку в каждом слое грунта в соответствии с принятыми предположениями должно выполняться условие равенства нулю вертикальной скорости фильтрации $\partial^2\varphi/\partial y^2 = \partial^2 C/\partial y^2 = 0$. Учитывая линейное распределение горизонтальной скорости по глубине в условиях естественного режима фильтрации, для ординаты y_d диапира можно выписать дифференциальное уравнение вида

$$\frac{dy_d}{dt} = au_0^0 \left(1 - \frac{y_d}{H} \right) - V_d,$$

где u_0^0 и H значение скорости фильтрации у поверхности земли и глубина толщи, на которой скорость обращается в нуль, соответственно. В равновесном состоянии скорость абляции диапира равна скорости его роста, и правая часть выписанного уравнения равна нулю.

Обозначим это значение $y = y_d^0$. Поскольку $u_0^0 = ki_0$, то для кинетического коэффициента получаем его естественную связь со скоростью роста диапира в виде линейного соотношения

$$aki_0 = V_d / (1 - y_d^0 / H).$$

После сооружения плотины с перепадом напора ΔH и длиной флютбета $2l$ гидравлический уклон $i_1 = \Delta H / (2l) \gg i_0$. Как следует из классической формулы для комплексной скорости фильтрации [1] $u - iv = k\Delta H / (\pi\sqrt{l^2 - (x + iy)^2})$, в любой точке с координатами (x, y) под флютбетом плотины убывание скорости с глубиной y стремится к нулю по линейному закону. Таким образом, и в этом случае уравнение для ординаты оголовка диапира будет в некотором приближении справедливым обыкновенным дифференциальным уравнением вида

$$\frac{dy_d}{dt} = V_d \left[\frac{i_1}{i_0} \left(1 - \frac{y_d}{H}\right) / \left(1 - \frac{y_d^0}{H}\right) - 1 \right]. \quad (13)$$

Начальным данным для этого уравнения будет условие $y_d(0) = y_d^0$. Функция y_d экспоненциально убывает с течением времени

$$y_d(\tau) = y_d^\infty - (y_d^\infty - y_d^0) \exp(-\tau),$$

где $\tau = V_d t / H$ — безразмерное время, а y_d^∞ — стационарное состояние диапира

$$y_d^\infty = H - \frac{i_0}{i_1} (H - y_d^0).$$

В приводимой ниже таблице указаны моменты времени растворения диапира до глубины 100 метров под флютбетом плотины при различных значениях H и V_d .

Таблица 1

V_d , м/год	$5 \cdot 10^{-2}$		$2.5 \cdot 10^{-2}$	
H , м	200	300	200	300
t , год	22.8	19.6	11.4	9.8

6. Обтекание округлых массивов. Пусть симметричный относительно осей координат массив имеет первоначально округлую форму, очертания которой в каждый момент времени можно аппроксимировать луночками, ограниченными дугами окружности, радиус которых изменяется с течением времени в соответствии с протекающими процессами размыва, разложения или растворения. Область движения представляет верхняя полуплоскость с выброшенной круговой луночкой, образующей изменяющийся с течением времени угол $\pi\alpha_c(t)$ с осью x . Радиус луночки $R_c = \sin^{-1}(\pi\alpha_c(t))$, а ее возвышение $y_c(t) = tg(\pi\alpha_c / 2)$. В точке контура $A(-1,0)$ раздвоения потока флюида и точке схода $B(1,0)$ скорость обращается в нуль, поэтому эти точки в процессе движения будут неподвижными. Если в начальный момент времени сечение массива представляло собой полный круг, то $\alpha_c(0) = 1/2$, $R_c(0) = y_c(0) = 1$.

Конформное отображение области движения в плоскости z на верхнюю полуплоскость вспомогательной переменной ζ с соответствием точек $z = \pm 1 \Leftrightarrow \zeta = \pm 1, z \rightarrow \infty \Leftrightarrow \zeta \rightarrow \infty$ осуществляет функция

$$\zeta = g(z; t) = \frac{1 + N_1(z; t)}{1 - N_1(z; t)},$$

где $N_1 = D^{1/(1-\alpha_c)}(z)$, $D(z) = \frac{z-1}{z+1}$. Функция, представляющая обратное отображение, имеет

аналогичный вид $z = z(\zeta; t) = (1 + N_2)/(1 - N_2)$, где $N_2 = D^{1-\alpha_c}(\zeta)$.

Отображение области потенциала $f(z; t)$ на верхнюю полуплоскость вспомогательной переменной ζ с соответствием точек границы, указанных на рисунке, осуществляет функция $w(\zeta)$, задаваемая формулой Кристоффеля-Шварца [1]

$$w(\zeta; t) = M(t) \int_{-1}^{\zeta} D^\alpha(\zeta) d\zeta.$$

Входящий в эту формулу множитель $M(t)$ определяется условием задачи (5) на бесконечности

$$u_\infty = \lim_{\zeta \rightarrow \infty} \frac{dw}{d\zeta} / \frac{dz}{d\zeta},$$

Подставив сюда значения функций и выполнив разложение в бесконечно удаленной точке, в пределе получим $M(t) = 2u_\infty / (1 - \alpha_c(t))$. Изменяющееся с течением времени возвышение $y_c(t)$ круговой луночки (или угол $\alpha_c(t)$) можно определить из условия (2), записанного для одной точки $z_c = iy_c$, которая отвечает точке вспомогательной плоскости $\zeta = 0$. Учитывая симметрию течения относительно оси y , получим уравнение

$$v_{nc} = \frac{dy_c}{dt} = \frac{\pi}{2 \cos^2(\pi\alpha_c/2)} \frac{d\alpha_c}{dt} = -a \operatorname{Re} \frac{df}{dz}(iy_c) = -a \operatorname{Re} \left(\frac{dw}{d\zeta}(0) / \frac{dz}{d\zeta}(0) \right).$$

После подстановки значений функций $w(\zeta; t)$, $z(\zeta; t)$ и несложных выкладок получим обыкновенное дифференциальное уравнение

$$\frac{\pi - \beta}{(1 + \cos \beta)^2} \frac{d\beta}{dt} = -\pi a u_\infty / \sqrt{1 + a^2 \varepsilon^2}. \quad (14)$$

Решение этого уравнения можно получить в виде элементарных функций. Здесь $\beta = \pi\alpha_c(t)$, а начальное условие для этой переменной записывается в виде $\beta(0) = \pi/2$. С учетом этого условия решение уравнения (14) представляет неявная функция $\tau = T - I(\beta)$, где $\tau = \pi a u_\infty t / \sqrt{1 + a^2 \varepsilon^2}$ безразмерное время (скорости измеряются в единицах начального радиуса массива, деленных на единицу реального времени),

$$I(\beta) = \int_0^\beta (\pi - x)(1 + \cos x)^{-2} dx = 1/6 (-1 - 4 \ln(\cos(\beta/2)) + \cos^2(\beta/2) + (\pi - \beta)(2 + \cos^2(\beta/2)) \operatorname{tg}(\beta/2)),$$

$T = I(\pi/2) = (1 + 2\pi + \ln 4)/6 \cong 1.4449$ — момент исчезновения массива.

На рис. 1 показаны последовательные положения очертаний обтекаемого контура кругового массива при различных моментах времени. Кривые 1-5 соответствуют значениям безразмерного времени $\tau = 0; 0.4; 0.8; 1.2; 1.449$. Последнее значение τ , как упоминалось выше, соответствует моменту исчезновения массива.

В общем случае задача (5) может быть решена численно. На рис. 2 приведены результаты расчетов на различные моменты условного времени, полученных методом конечных элементов, для массива, первоначальной формой которого был квадрат, описывающий круг единичного радиуса.

7. Эксперимент. Приведем в качестве иллюстрации последовательные формы, которые принимает первоначально круговой массив смеси соли с плавленным сахаром в соотношении 80% к 20%, помещенный в модель Хиле-Шоу с расстоянием между пластинами $1.45 \cdot 10^{-3}$ м. Габариты модели 0.4×0.2 м. Диаметр обтекаемой модели диапира $d = 2.4 \cdot 10^{-2}$ м, общий расход воды 5 л/час.

8. Заключение. Процессы уноса массы (абляции) с поверхности твердого вещества, растворяющегося (разлагающегося) в потоке воды, или сокращения размеров массива мерзлоты в результате его оттаивания имеют общую конвективно-диффузионную природу. Соотношение составляющих потока массы или тепла, диффузионной и конвективной, зависит от безразмерного числа Пекле. В транзитной зоне, расположенной вблизи обтекаемого те-

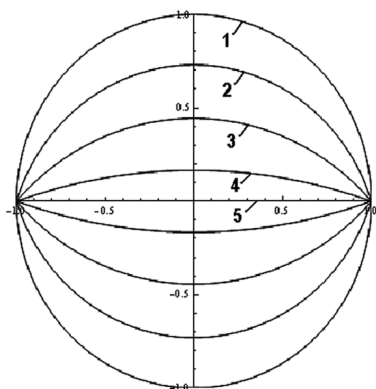


Рис. 1. Последовательные очертания округлого контура.

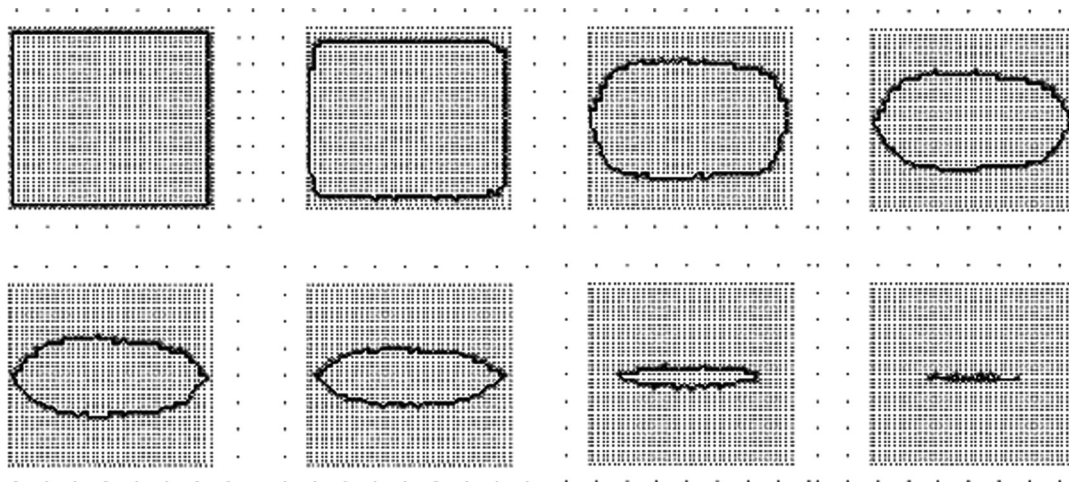


Рис. 2. Массив в виде квадрата. Расчеты методом конечных элементов.



Рис. 3. Данные эксперимента.

ла, преобладающей является диффузионная составляющая (малые числа Пекле), а во внешней области — конвективная (большие числа Пекле). Величина потока тепла (вещества) прямо пропорциональна коэффициенту диффузии, разности температуры (концентрации вещества) у поверхности тела и температуры (концентрации вещества) в набегающем потоке и обратно пропорциональна толщине транзитной пограничной зоны. Предполагается, что поперечный размер зоны обратно пропорционален тангенциальной скорости обтекания массива. В рамках принятых предположений для плоских потенциальных течений действие транзитной зоны моделируется краевым условием в виде линейной связи между предельными значениями действительной и мнимой частей искомой аналитической в области течения функции. Рассмотрены простейшие примеры обтекания непроницаемых массивов потенциальным потоком жидкости. Результаты экспериментов качественно согласуются с расчетами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полубаринова-Кочина П.Я. Теория движения грунтовых вод. — М.: Наука, 1977.
2. Лаврентьев В.А., Шабат Б.В. Методы теории функций комплексного переменного. — М.: Наука, 1973.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА УСТАНОВКЕ, ИМИТИРУЮЩЕЙ ТЕРМОБАРИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ШЕЛЬФОВОЙ ЗОНЫ СЕВЕРНЫХ МОРЕЙ

Портнягин А.С., Шишкин А.С.

(Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск)

DEVELOPMENT OF THE METHOD OF NATURAL GAS HYDRATE FORMATION ON THE PLANT IMITATING THERMOBARIC CONDITIONS OF THE SHELF ZONE OF NORTHERN SEAS

Portnyagin A.S., Shishkin A.S.

(Institute of Oil and Gas Problems, SB RAS, Yakutsk)

The technological scheme for natural gas hydrate formation on the plant imitating thermobaric conditions of the shelf zone of northern seas is considered. The technical specification of the plant and its operating principle are presented. The plant will make it possible to obtain hydrates at varying conditions of their formation as well as control and analyze the hydrate formation process.

Значительные ресурсы природного газа, находящегося в земной коре в газогидратной форме позволяют считать газовые гидраты одним из перспективных нетрадиционных источников углеводородного сырья. Ввиду чего, проблема изучения возможных методов до-

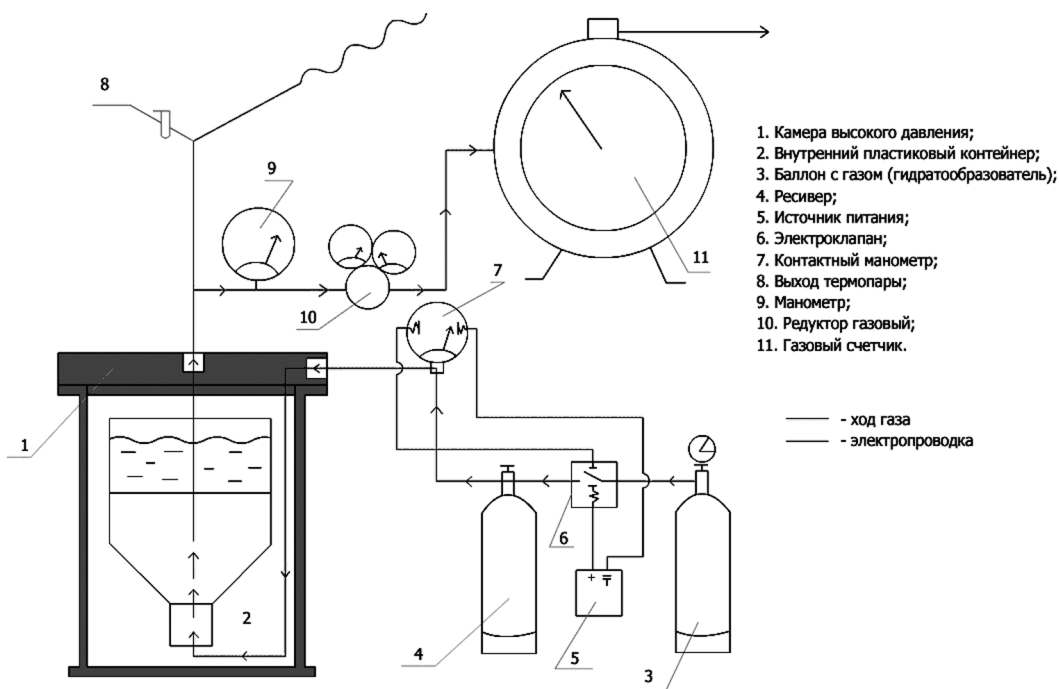


Рис. 1: Схема установки для изучения процессов получения/разложения гидратов природного газа в имитированных условиях шельфа арктических морей.

бычи газовых гидратов природного газа, является одной из наиболее актуальной научной и технической проблемой в мире и России в частности. Основная сложность добычи газовых гидратов природного газа заключается в том, что наибольшая часть запасов этого сырья сосредоточена в акватории морей и океанов на глубине более 300 метров. При этом даже небольшое изменение термобарических условий при разработке залежей газовых гидратов может привести к необратимому процессу их разложения, влекущему за собой выброс огромного количества парникового газа, так как залежи газовых гидратов в основном расположены в неизолированных пространствах в отличие от залежей газообразного природного газа. Поэтому экспериментальное изучение получения и разложения гидратов природного газа в термобарических условиях шельфовой зоны арктических морей является актуальной.

Известен метод получения газовых гидратов в статических условиях в камерах высокого давления [1]. На основе этого метода в данной работе предлагается разработка лабораторной установки для изучения процессов получения/разложения гидратов природного газа в имитированных условиях шельфа арктических морей.

Описание установки. Установка состоит из 3-х основных частей: 1 — камеры высокого давления; 2 — линии подачи газа; 3 — линии отвода газа.

1.1. Камера высокого давления состоит из стакана с внутренним диаметром ($d=200$ мм) и толщиной стенок ($h=20$ мм), изготовленного из нержавеющей стали, а также крышки, из того же материала толщиной ($t=20$ мм). В камере находится сосуд цилиндрической формы с закрытым дном и открытым верхом, в который будут помещаться образцы из донных отложений предполагаемого места залегания газовых гидратов, насыщенные водой. Сосуд имеет два термометра — для измерения температур жидкости над твердой фазой и твердой

фазы соответственно, а также распределитель подаваемого газового потока, помещенный на дно сосуда (рис. 1).

1.2. Линия подачи газа состоит из аккумуляторов давления газа-гидратообразователя, электроклапана, газового ресивера и контактного манометра, либо датчика давления со встроенным микрореле. Газ из аккумуляторов давления через реле и ресивер подается в камеру высокого давления к распределителю газового потока. Контроль равномерности подачи потока газа достигается с помощью газового электроклапана подсоединенного к контактному манометру.

1.3. Линия отвода газа состоит из образцового манометра, газового редуктора и газового счетчика. Из камеры в линию отвода газ подается через ее крышку. Встроенный в линию манометр должен показывать давление газа в линии, которое приблизительно должно равняться давлению в камере. Для уменьшения давления выхода газа из камеры в линию встроен понижающий редуктор. Газовый счетчик установлен для контроля за расходом газа.

Описание принципа действия установки. Метод получения гидрата природного газа на установке, имитирующей термобарические условия шельфовой зоны северных морей, заключается в фильтрации природного газа через образцы донных отложений с задаваемой влагонасыщенностью в условиях высокого давления и низких температур, соответствующих глубинам залегания природных газовых гидратов.

В частности, природный газ подается из аккумуляторов давления и равномерным потоком поступает в распределитель газового потока. При этом давление газа, который подается в рассеиватель, должно быть больше, чем давление газа в камере. Разница давлений обеспечивает фильтрацию подаваемого газа через твердую фазу. Скорость фильтрации можно регулировать посредством увеличения или уменьшения разницы давлений, что позволит имитировать, в широком диапазоне, толщину донных отложений. Тогда как давление толщи воды над донными отложениями имитируется за счет возможности регулирования давления газа в камере. Температура гидратообразования достигается путем помещения камеры установки в холодильник-инкубатор «Sanyo», который успешно используется для получения газовых гидратов в условиях свободной конвекции [2]. Таким образом, в процессе фильтрации газа через имитируемую толщину твердой и жидкой фаз должно происходить образование гидрата. Гидратообразование можно будет контролировать по снижению расхода газа при постоянном давлении и давлении в камере при постоянном расходе газа. Встроенные в камеру термометры дадут возможность фиксировать температуру твердой, жидкой и газообразной фаз в камере в процессе гидратообразования.

Таким образом, проектируемая установка и метод получения гидрата природного газа, являются логическим продолжением метода получения газовых гидратов в статических условиях [3] и позволяют в достаточной мере исследовать процессы образования и разложения субмаринных газовых гидратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щиц Е.Ю., Калачева Л.П., Семенов М.Е., Рожин И.И. Исследование образования и разложения гидратов природного газа применительно к вопросам газогидратных технологий // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18, №2. — С. 153-157.
2. Состав и физико-химические свойства гидратов природного газа Иреляхского ГНМ Якутии // Известия ВУЗов. Серия «Химия и химическая технология». 2010. Т. 53, №9. — С.16-18.
3. Сафронов А.Ф., Щиц Е.Ю., Григорьев М.Н., Семенов М.Е. К проблеме образования газогидратных залежей на шельфе арктических морей Сибири // Геология и геофизика. Специальный выпуск «Проблемы геологии и освоения минеральных ресурсов российской арктики». 2010. Т. 51, №1.

ПРИРОДНЫЕ ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ И ЛАВИННАЯ СЕДИМЕНТАЦИЯ

Сафронов А.Ф.

(Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск)

NATURAL GAS HYDRATES AND AVALANCHE SEDIMENTATION

Safronov A.F.

(Institute of Oil and Gas Problems, SB RAS, Yakutsk)

The main reason of avalanche sedimentation on the continental slope of the World Ocean (avalanche sedimentation of the lower level) is the degradation of a roof part of the stability zone of natural gas hydrates caused either by sea level lowering or by change in the geothermal regime.

А.П.Лисицыным (Лисицын, 1980, 1988) было введено понятие «лавиная седиментация». В частности, им утверждалось, что «при повышении скорости седиментации происходит скачкообразный переход количества в новое качество — возникают отложения с большим содержанием воды... Высокая влажность приводит к большей подвижности новообразованных отложений, их способности стекать или обрушиваться в виде обвалов даже с пологих склонов, развитию разного вида гравитационных потоков и связанных с ними осадочных образований — гравититов» (Лисицын, 1988, стр. 4).

Одним из главных положений А.П.Лисицына является то, что циклы лавинной седиментации являются глобальными.

Им выделяются два глобальных уровня лавинной седиментации: верхний — эстуарии и дельты рек, нижний уровень — основание континентального склона. Природа лавинной седиментации А.П. Лисицыным связывается с перерывами в седиментации. Перерывы верхнего уровня выявляются в толще океанических осадков на всем протяжении геологической истории океанов в их современных контурах. Выдерживается, как отмечает А.П.Лисицын, батиметрический уровень этих перерывов — «они как по линейке срезают рыхлые отложения, оказавшиеся на уровне волнового поля» (Лисицын, 1988, стр. 216).

Перерывы нижнего уровня на современном этапе распространены неравномерно. В первую очередь, это обусловлено морфологией дна океана.

Немаловажный факт — этапам максимального развития перерывов верхнего уровня соответствуют этапы минимального развития их на нижнем. Другими словами, наблюдается циклическая переброска осадочного материала с верхнего уровня лавинной седиментации на нижний. Фактором, регулирующим такие переброски в глобальных масштабах, является уровень Мирового океана.

Эти «две фазы в процессе циклической (двухфазной) гравитационной или лавинной седиментации в океане, когда циклы лавинной седиментации сменяются циклами перерывов, причем самые крупные из них прослеживаются одновременной во всех океанах, т.е. являются глобальными» (Лисицын, 1988, стр. 5). Перерывы в осадконакоплении приурочены к определенным глубинам дна океана (батиметрическому положению). Верхний близок к поверхности океана и связан с изменением уровня океана. Нижний отвечает наиболее углубленным участкам дна океана.

В отношении природы лавинной седиментации на верхнем уровне в принципе все достаточно ясно. Верхний уровень лавинной седиментации связывается с глобальным понижением уровня мирового океана — обширные территории устьевых территорий рек и

шельфа оказываются гипсометрически выше базиса эрозии и огромные массы обломочно-го материала перемещаются в сторону континентального склона.

Возникает вопрос — что является «пусковым крючком» для глобальных циклов лавинной седиментации на нижнем уровне?

Из постулатов учения о механике грунтов следует, что в массиве нелитифицированных осадков под воздействием собственного веса формируется сложное неоднородное напряженно-деформируемое состояние (НДС), по З.Г.Тер-Мартirosяну (2005). Это состояние может трансформироваться во времени в зависимости от внешних условий в предельное напряженное состояние (ПНС). При наступлении условий, когда удерживающие силы меньше сил сдвигающих происходит перемещение одной части массива по другой вдоль поверхности скольжения. Определение длительности и масштабов таких перемещений составляет одну из сложных задач прикладной механики грунтов и геомеханики.

Совершенно ясно, что всей очевидности приуроченности проявления лавинной седиментации нижнего уровня к определенным зонам континентального склона, в каждом конкретном случае для проявления лавинной седиментации необходимо определенное сочетание многих факторов (морфология склонов, критическая масса осадков с определенной влагонасыщенностью, минеральный состав отложений, гранулометрический состав осадков, структурные и текстурные параметры отложений, наличие подводных течений и т.д.). При этом, в каждой конкретной точке соотношения этих параметров могут быть совершенно разным.

Все виды деформации грунтов (в самом общем понимании) хорошо изучены на дневной поверхности, как на природных объектах, так и в основаниях сооружений. При общности направленности и причинно-следственных связей процессов деформации нелитифицированных осадков независимо от положения массива по отношению к дневной поверхности, ясно и то, что подводных условиях спектр внешних сил на НДС массива существенно ограниченнее, чем на дневной поверхности. И при прочих равных условиях, которые были выше перечислены, скорость (градиент) изменения сил (напряжений), приводящих к ПНС массива, по-видимому, будет существенно ниже в подводных условиях. К числу внешних факторов приводящих к превышению ПНС массива в подводных условиях можно отнести сейсмические толчки, подводные течения, механическое воздействие, перемещаемых вниз по склону, масс горных пород, в т. ч. грубообломочного материала, транспортируемого айсбергами и льдами. Кроме того, надо учитывать, что динамическая вязкость воды (1,79 спуаза) на много порядков превышает динамическую вязкость воздуха (0,000171 спуаза).

Увлажнение уже уплотненного грунта не может произойти без его разуплотнения, следовательно, часто упоминаемый исследователями механизм лавинной седиментации — переувлажнение осадка — вторичен. И характерное для глинистых отложений свойство тиксотропии (разжижение) происходит после механического воздействия. Другими словами, для повышения влажности осадка уже относительно уплотненного осадка необходимо прежде разуплотнить (дезинтегрировать) осадок, другими словами, нужен импульс другой природы.

По данным бурения в Тихом океане (проект «Гломар Челленджер») влажность рыхлых несцементированных осадков быстро уменьшается в пределах первых 20-30 м и ниже становится почти постоянной в пределах 20-40% (Лисицын, 1974). Следовательно, уже на таких глубинах эти осадки с позиций механики грунтов следует рассматривать как линейно-деформированный массив, находящийся в стабилизированном состоянии.

Следовательно, в геологическом масштабе времени в любом массиве нелитифицированных пород НДС будет неоднородным с наличием локальных зон ПНС, сопровождающимся разномасштабным прерывисто-непрерывным оползневым процессом. Каждое конкретное перемещение пород по склону будет приводить к квазистационарной временной стабилизации участка склона. Из этого можно сделать предположение, что рассмотренные процессы повсеместны, но локальны, а причина приуроченности лавинной седиментации к определенному уровню на континентальном склоне, по-видимому, в другом.

А.П.Лисицын считает, что на втором глобальном уровне седиментации «газогидраты, которые возникают в толще донных осадков и снижают ее устойчивость, действуя, подобно смазке» (Лисицын, 1994, стр. 361).

Р.МакИвером (McIver, 1982) было высказано предположение, что разложение природных газовых гидратов может привести к оползанию осадков на склонах. Механизм им был предложен следующим. Положение зоны стабильности газогидратов на материковом склоне зависит от уровня мирового океана и температуры на морском дне. При этом R. McIver считал, что разложившийся гидрат образует зону неуплотненных аномально насыщенных водой и газированных осадков. Более того, он считал, что в этой зоне возможно образование АВПД, что должно вызвать явления оползней и проявлений грязевого вулканизма. Однако, на наш взгляд, такая ситуация возможна только в случае разложения скопления ПГГ. Нами было показано (Сафронов и др., 2010), что по генезису ПГГ можно подразделить на сингенетические и эпигенетические. Другими исследователями предлагались термины автохтонные и аллохтонные, диагенетические и катагенные. В любом варианте совершенно очевидно, что скопления ПГГ могут образовывать только ПГГ эпигенетические (аллохтонные, катагенные). Следовательно, в ЗСПГГ распределение скоплений ПГГ (эпигенетичный гидрат) дискретно, а преобладает ПГГ в рассеянном состоянии (сингенетичный). Отсюда можно сделать вывод о том, что предложенная Р.Макивером модель является частным случаем и не может рассматриваться в качестве глобального механизма лавинной седиментации нижнего уровня.

Более универсальной может быть следующая ситуация. На континентальном склоне Мирового океана в зависимости от конкретных значений температур и давлений верхняя граница зоны стабильности природных газовых гидратов (ЗСПГГ) может находиться непосредственно у поверхности дна или на некоторой глубине под ним. Температура околосонных вод в Мировом океане на настоящем этапе в среднем составляет 3-4°C. На шельфе арктических морей средняя температура опускается до 1,7°C. В этих условиях верхняя граница ЗСПГГ чаще всего располагается на глубинах 300 -500 м ниже уровня моря (а в акваториях арктических морей и на меньших глубинах). Толщина ЗСПГГ может варьироваться в весьма широких пределах в зависимости от большого количества факторов, но в первую очередь от геотермического режима. При этом надо заметить, что в предыдущие геологические эпохи ЗСПГГ располагались, по-видимому, заметно глубже по отношению к уровню моря в силу более высоких температур вод Мирового океана. Так, в верхнем докембрии температура вод в средних и низких широтах Мирового океана превышала 50°C и в течение всего фанерозоя температура понижалась с градиентом приблизительно 0,024-0,05°C за 1 миллион лет (Минский, 1975). Следовательно, в течение фанерозоя в самом общем виде гипсометрическое положение ЗСПГГ поднималось к уровню Мирового океана. Из этого следует вывод — в силу наиболее высокого гипсометрического положения ЗСПГГ по отношению к уровню

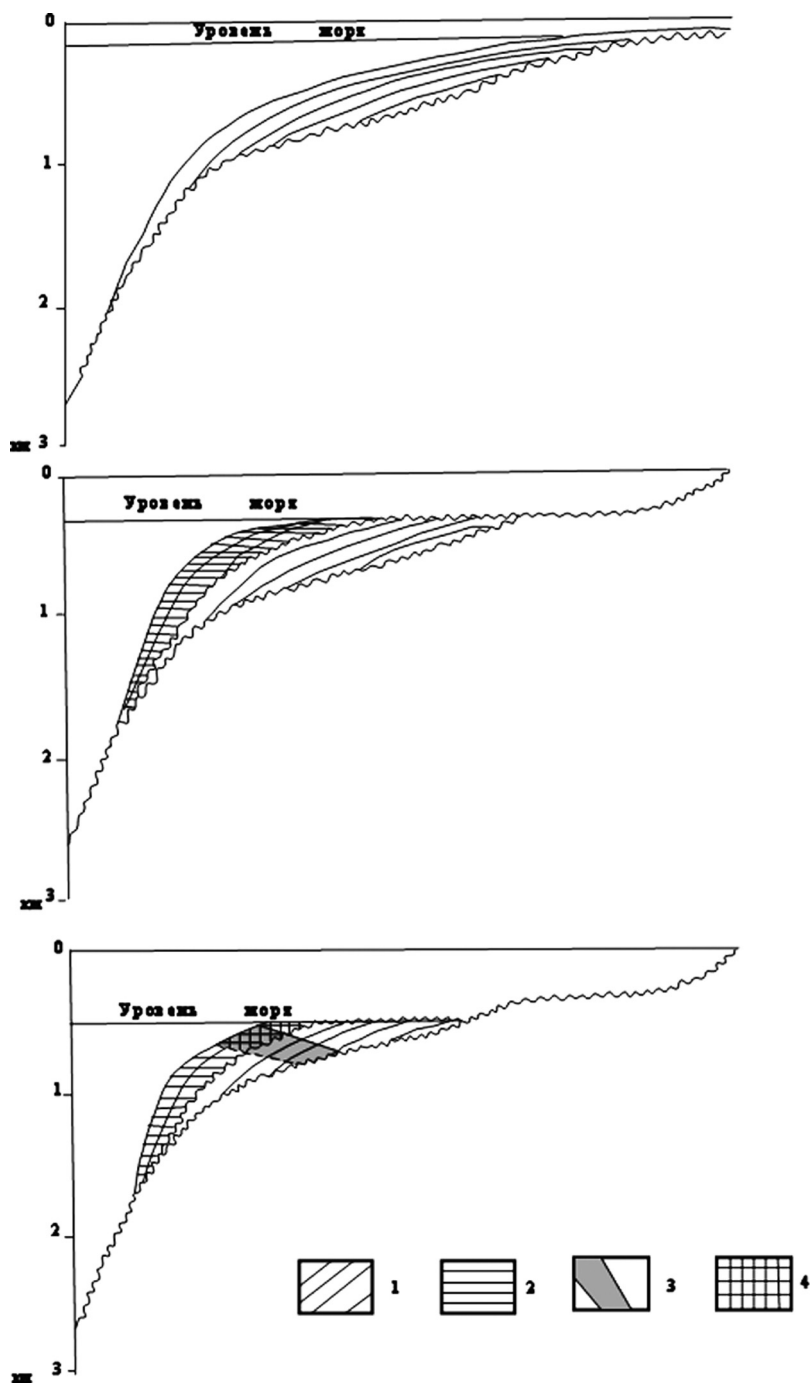


Рис. 1. Схематическая последовательность проявлений лавинной седиментации:
 А — максимальный уровень трансгрессии;
 Б — лавинная седиментация верхнего уровня;
 В — лавинная седиментация нижнего уровня;
 1 — осадки в период максимальной трансгрессии моря;
 2 — осадки, перемещенные в процессе лавинной седиментации верхнего уровня;
 3 — ЗСПГГ;
 4 — осадки, перемещенные в процессе лавинной седиментации нижнего уровня.

Мирового океана современный этап развития Мирового океана характеризуется максимальным поступлением метана в атмосферу из повергающейся деградации ЗСПГГ.

Не касаясь механизма образования ПГГ в дисперсной среде, примем, как считает большинство исследователей, что ПГГ в нелитифицированных осадках в ЗСПГГ в абсолютном своем количестве находятся в рассеянном состоянии и являются цементирующей субстанцией. По-видимому, нелитифицированные осадки, сцементированные агрегатами ПГГ, следует рассматривать как вязко-упругие среды. Другими словами, гидратонасыщенные осадки на континентальном склоне в течение определенного времени играют роль своеобразного «карниза», удерживающего выше располагающиеся нелитифицированные осадки. В силу неоднородности самой среды (минералогический состав, литологическая анизотропия, различная водонасыщенность осадков) возникает сложное, пространственно-неоднородное напряженно-деформированное состояние (НДС) массива осадков в ЗСПГГ на континентальном склоне. И с этих позиций представить допущение одновременного возникновения предельного состояния во всех точках массива одновременно возможно или в случае смещения верхней границы ЗСПГГ на гипсометрически более низкий уровень, или увеличения геотермического градиента. При понижении уровня мирового океана или при повышении температуры донной температуры произойдет разложение гидратов в верхней части ЗСПГГ и в нелитифицированном осадке, в котором ПГГ играли роль цементирующего материала, произойдет смена вязко-упругого состояния пластичным. В результате произойдет соскальзывание по склону ставшей пластичной верхней части «карниза» и выше располагавшихся нелитифицированных осадков.

На рис. 1 ситуация максимальной трансгрессии (А) моря; регрессии моря (Б), приводящая к эрозии значительной части сформировавшихся осадков и перемещении их к внешней кромке шельфа — лавинная седиментация верхнего уровня; дальнейшее понижение уровня моря (В), приводящее в деградации верхней части ЗСПГГ и перемещению осадков в батимальную зону — лавинная седиментация нижнего уровня.

Изложенные выше представления позволяют сделать заключение, что основной причиной проявления лавинной седиментации на континентальном склоне Мирового океана (лавинной седиментации нижнего уровня) является деградация кровельной части ЗСПГГ, обусловленная или снижением уровня моря, или изменением геотермического режима.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лисицын А.П. Осадконакопление в океанах. — М.: Наука, 1974. — 438 с.
2. Лисицын А.П. Ледовая седиментация в Мировом океане. — М.: Наука, 1994. — 448 с.
3. Лисицын А.П. Лавинная седиментация и перерывы в осадконакоплении в морях и океанах. — М.: Наука, 1988. — 309 с.
4. Минский Н.А. Формирование нефтеносных пород и миграция нефти. — М.: Недра, 1975. — 228 с.
5. Сафронов А.Ф., Шиц Е.Ю., Григорьев М.Н., Семенов М.Е. К проблеме образования газогидратных залежей на шельфе арктических морей Сибири // Геология и геофизика. 2010. Т. 51, №1. — С. 106-112.
6. Тер-Мартirosян З.Г. Механика грунтов / Учебное пособие. — М.: Ассоциация строительных вузов, 2005. — 488 с.
7. McIver R. Role of naturally occurring gas hydrates in sediment transport // Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 1982. V. 66, №6. — P. 789-792.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИСКУССТВЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРАТОВ МЕТАНА И ЭТАНА В УСТАНОВКЕ ИЗОХОРОННОГО ТИПА

Семенов М.Е., Шиц Е.Ю.
(Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск)

INVESTIGATION OF SYNTHESIS FEATURES OF METHANE AND ETHANE HYDRATES IN THE ISOCHORIC DEVICE

Semenov M.E., Shitz E. Yu.
(Institute of Oil and Gas Problems, SB RAS, Yakutsk)

The results of artificial receipt of methane and ethane hydrates, obtained in the relatively isolated system and under free convection are presented. To increase the degree of conversion of the «water + gas» in the hydrate and to accelerate the process of obtaining hydrates the authors use the technological methods that increase the surface of contact between the phases.

Введение. Известно, что газовые гидраты — кристаллические соединения, которые образуются только при определенных термобарических условиях из воды и газа с низкой молекулярной массой и характеризуются свойством содержать газ в концентрированном состоянии (теоретически, до $160 \text{ м}^3/\text{м}^3$) [1-3]. Однако, широкое практическое применение столь ценного свойства сдерживается необходимостью решения комплекса проблем, связанных с ускорением процесса их образования и получением твердой фазы с высоким газосодержанием, стабильности при хранении и транспортировке, а также регулируемого и безопасного выделения газа при их разложении.

В подавляющем большинстве, существующие лабораторные и полупромышленные установки для получения гидратов работают по принципу динамической подачи потока той или иной фазы. Как правило, для повышения скорости гидратообразования используются различные технологические приемы, позволяющие интенсифицировать этот процесс за счет увеличения поверхности контакта фаз: тонкодисперсное распыление воды или растворов, содержащих добавки-промоторы типа ПАВ в объем газовой фазы, высокоскоростное перемешивание таких систем, в том числе, посредством барботирования и т.д. [4]. Однако, вынужденная конвекция требует значительных затрат энергии и применения технически сложных аппаратов, а также систем контроля и управления процессом.

Поэтому целью настоящей работы являлось получение гидратов метана и этана с высоким содержанием газа-гидратообразователя в твердой фазе в установках изохорного типа. Известно, что синтез гидратов в таких условиях отличается низкими скоростями гидратообразования и крайне низкой степенью превращения воды в гидрат. С целью повышения площади поверхности контакта гетерогенной системы, использовались металлические конструкции (МК), полимерные пластины из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) [5], а также различные типы растворов, в том числе, раствор сульфанола, который улучшает контакт жидкости и газа, но не сдвигает равновесные условия гидратообразования [6-7]. Отличиями предлагаемого способа получения гидратов от других известных [5-7], является отсутствие механических внешних воздействий на смесь воды с газом и дозаправки камеры газом.

Экспериментальная часть. Чтобы искусственным образом получить газовый гидрат из любого гидратообразующего компонента, необходимо знать значения давления и температуры, которые приведут к желаемому гидратообразованию. Так, на основании рассчитан-

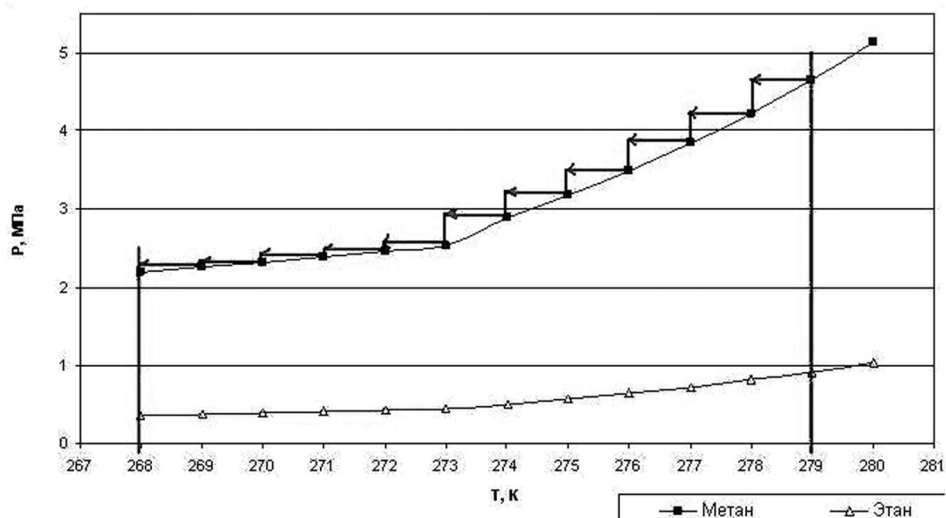


Рис. 1. Равновесные кривые гидратообразования и температурный режим охлаждения камеры, где горизонтальными стрелками показаны направления регулирования температуры, а вертикальными отрезками — самопроизвольное изменение давления.

ных, по методике Истомина, равновесных условий гидратообразования метана и этана, [8-11] был выделен температурный диапазон от 279 К до 268 К при давлениях 1 МПа и 5 МПа для этана и метана, соответственно (рис. 1). Далее, в соответствии с ранее разработанной нами методикой [12], камеры повышенного давления заправлялись метаном /этаном (чистота газов 99.9%) и устанавливались в инкубаторе-холодильнике MIR-254, где процесс охлаждения регулируется автоматически, с точностью $\pm 0.3^\circ\text{C}$ (рис. 2). Металлическая конструкция (МК) либо полимерные пластины из СВМПЭ помещались внутрь камер до заправки их газом. Металлическая конструкция выполнена из стальных пластин, следующего состава: $\text{C} < 0.005$, $\text{Si} > 1.65$, $\text{Mn} = 0.09$, $\text{Cr} = 0.02$, $\text{Ni} = 0.08$, $\text{Mo} = 0.014$, $\text{Cu} = 0.06$, Fe — остальное. Полимерные пластины изготовлены из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) производства ОАО «Томскнефтехим» (ТУ 6-05-18-96-80), плотностью, не менее $935\text{-}937\text{ кг/см}^3$. Технология получения изделий из СВМПЭ с минимальной усадкой разработана в ИПНГ СО РАН [13,14]. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен обладает

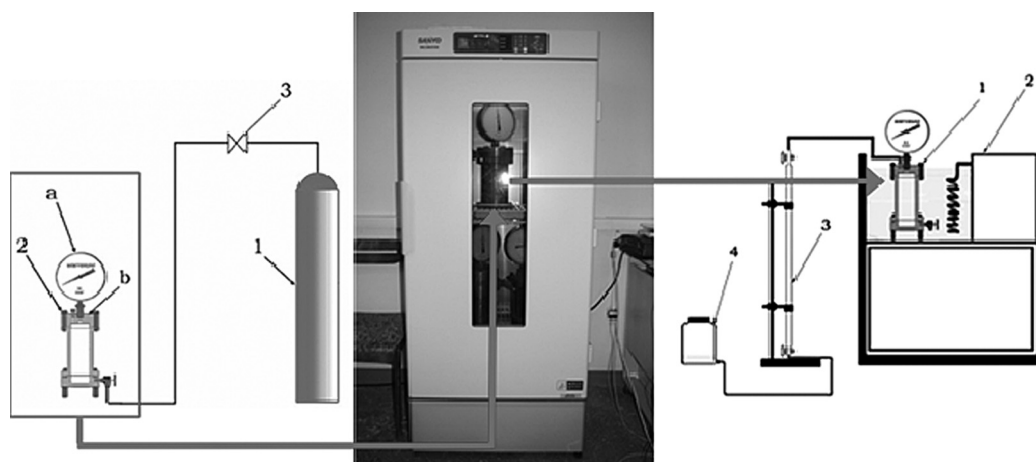


Рис. 2. Технологические этапы процесса получения и разложения гидратов.

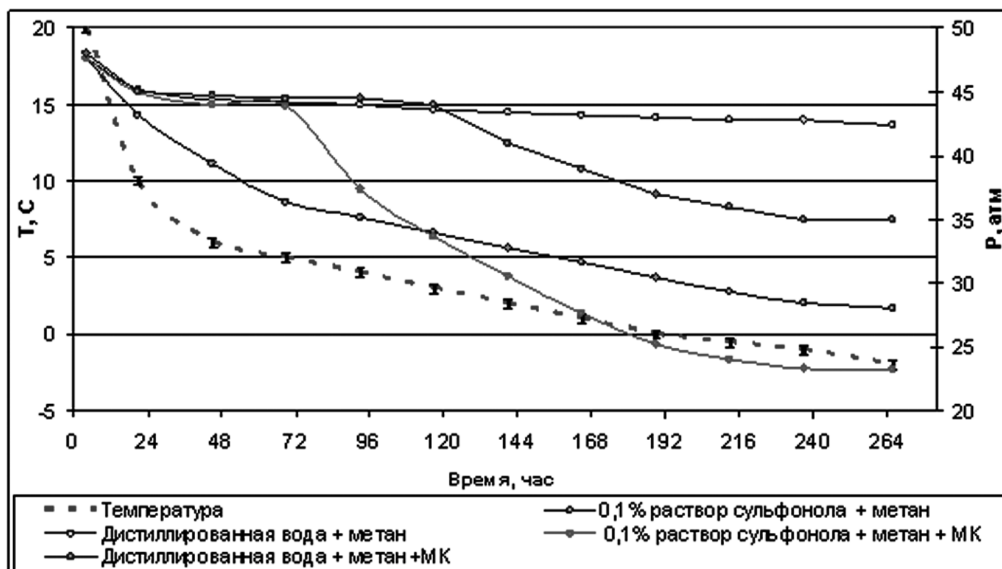


Рис. 3. Динамика образования гидрата метана из дистиллированной воды и 0,1% раствора сульфанола в присутствии металлической конструкции (МК) (скорость охлаждения 1 град/сутки).

высокими твердостью, ударопрочностью, низким коэффициентом трения, возможностью эксплуатации при низких температурах, стойкостью к большинству агрессивных сред, не токсичен при изготовлении и применении, поэтому именно этот полимер был выбран в качестве конструкционного материала и использовался как дополнительная контактная поверхность в камерах повышенного давления для получения газовых гидратов.

В качестве растворов для искусственного получения гидратов применялись: дистилли-

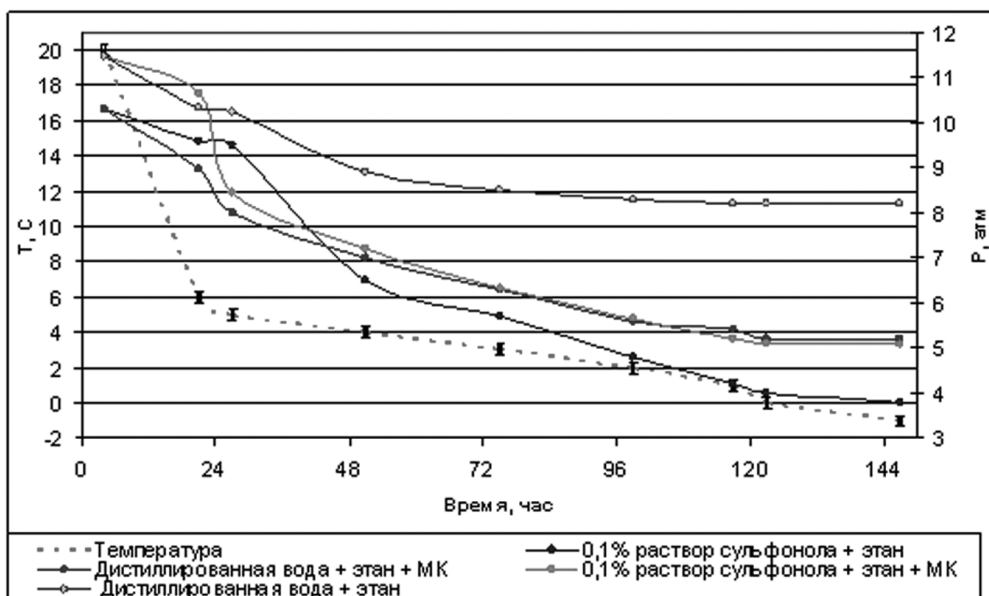


Рис. 4. Динамика роста гидрата этана, получаемого из дистиллированной воды; 0,1% раствора сульфанола; в присутствии металлической конструкции (МК) и комбинированием технологических приемов (скорость охлаждения 1,5 град/сутки).

рованная вода, талая вода и, так называемая, «вторичная» вода, оставшаяся после разложения гидрата, а также 0,1% раствор сульфонола (ПАВ).

Движущей силой процесса гидратообразования, в относительно закрытой системе, являлось изменение температуры. Так, по мере самопроизвольного снижения давления, в результате образования гидрата, проводилась корректировка температурного режима охлаждения (рис. 1).

Разложение, получаемых образцов гидратов метана и этана, проводили в термостате при температуре 5°C и атмосферном давлении. Газонасыщенность полученных гидратов (α) рассчитывали на основании измерений объемов выделяющегося газа при разложении известного количества гидрата исходя из того, что теоретически в 1 л гидрата может содержаться 160 л газа ($V_{теор}$). [2, 3]. Количество выделяемого при разложении полученных гидратов газа ($V_{газ}$) измеряли с помощью газового счетчика.

$$\alpha = \frac{V_{газ}}{V_{теор}} \cdot 100\% .$$

Весь экспериментальный цикл получения и разложения гидратов приведен на рис. 2.

Получение гидратов метана из дистиллированной воды и 0.1% раствора сульфонола, в качестве дополнительной поверхности раздела фаз использовалась металлическая конструкция (МК). Установлено, что начало процесса гидратообразования из раствора сульфонола начинается уже при температуре 6°C, тогда как начало гидратообразования из дистиллированной воды начинается при более низкой температуре — лишь с 3°C (рис. 3). Видно, что комбинирование технологических приемов — использование раствора сульфонола в сочетании с МК позволило в 2 раза сократить продолжительность процесса получения метангидрата за счет сокращения индукционного периода и до 86% увеличить его газонасыщенность.

Далее, с применением тех же технологических приемов, которые использовались при получении гидратов метана, были искусственно получены и гидраты этана. Установлено, что в случае образования гидрата из этана, процесс протекает, преимущественно при положительных температурах и без продолжительного индукционного периода (рис. 4). Так, гидрат этана формировался на протяжении 5-ти суток. По сравнению с процессом образования гидрата метана, в аналогичных условиях, образование гидрата из этана, за счет скорости начального этапа процесса, осуществляется в 2 раза быстрее.

Таким образом, были искусственно получены гидраты метана и этана с газонасыщенностью более 80%.

Известно, что высокой стабильностью в равновесных условиях обладают те гидраты метана, начальное удельное газосодержание которых превышает определенную критическую величину (по предварительным оценкам В.С.Якушева — это 130-140 см³/г), т.е. газонасыщенностью свыше 70% [4].

Так, данные, полученные при разложении искусственных гидратов метана и этана, позволяют сравнить степень их стабильности. Из рис. 5 видно, что у гидратов и метана и этана, полученных из дистиллированной воды в 2 раза выше степень полуразложения, чем у гидратов на основе 0.1% сульфонола. По-видимому, не плотная, рыхлая, даже по внешним признакам, структура гидратов на основе раствора сульфонола способствует их вспениванию при разложении и тем самым, и ускорению процесса разложения [7]. Таким образом, раствор ПАВ повышает скорость образования искусственно получаемых в условиях свободной конвекции, гидратов, но не способствует их устойчивости.

Установлено, что в зависимости от задаваемых условий получения изменяется и морфо-

логия искусственных гидратов. Так были получены кристаллогидраты в виде агломератов, гранул, пенообразных масс, игл и т.д. Например, применение раствора сульфонола способствовало формированию метангидратов более рыхлых структур типа пенообразных масс, которые как бы тянутся по стенке камеры. При комбинировании раствора сульфонола с МК получались гранулированные плотные кристаллы. Морфология искусственных гидратов этана, в отличие от гидратов метана, не так разнообразна. Особенностью полученных структур является наличие плотных, полупрозрачных структур типа «пупырышек-наростов» на всей поверхности камеры.

Таким образом, сочетание раствора ПАВ и МК сокращает продолжительность процесса получения гидратов метана и этана и существенно повышает их газонасыщенность. Вне

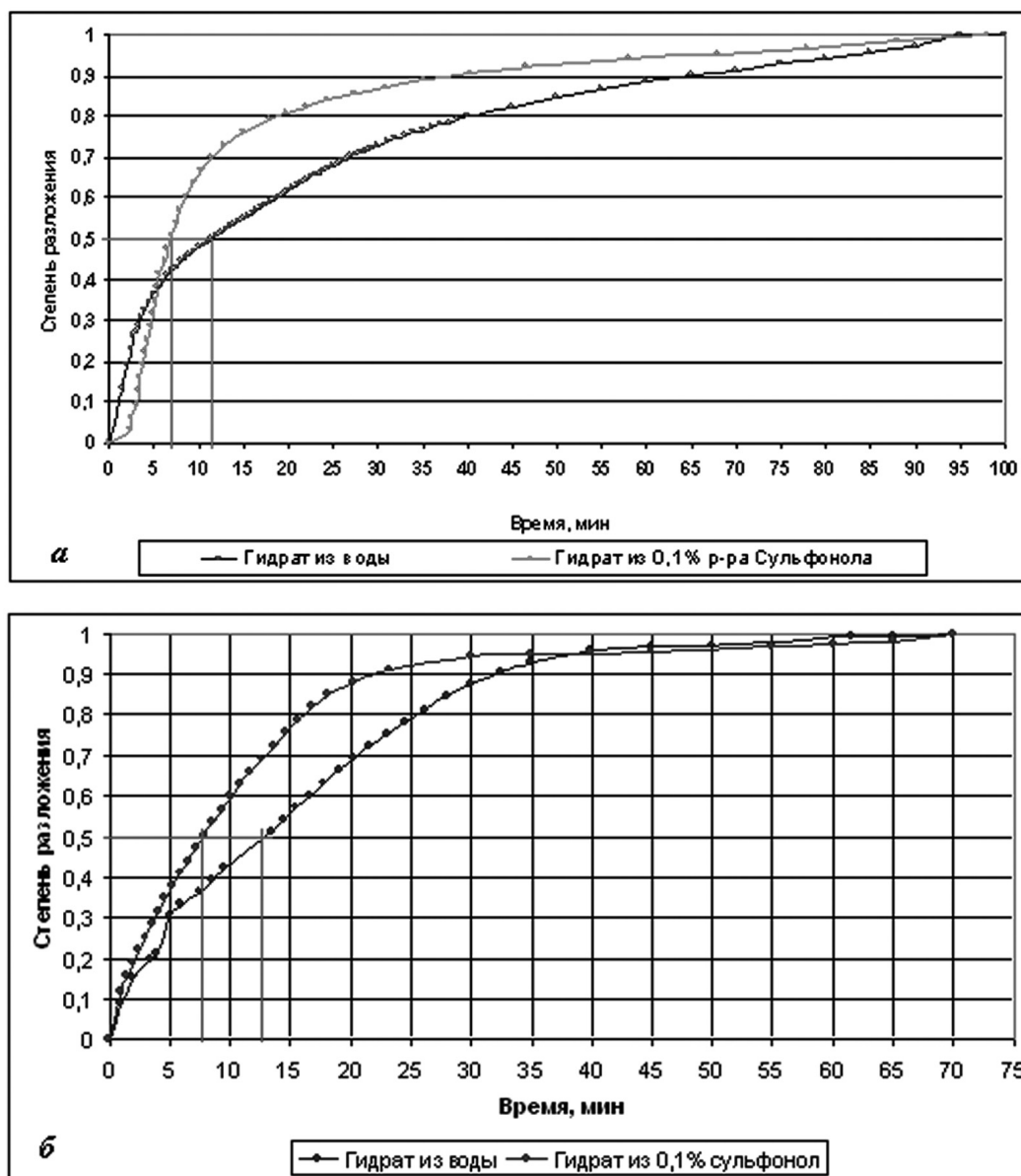


Рис. 5. Разложение гидратов метана (а) и этана (б) при 5°C.

зависимости от высокой газонасыщенности, искусственные образцы, получаемые из раствора сульфанола, значительно менее стабильны при атмосферном давлении, чем гидраты, получаемые из дистиллированной воды.

Применение «вторичной» воды для получения гидратов метана и этана. Еще в 1988 г. Ж.Бенвенисто с соавторами провозгласили открытие «памяти воды» [15]. Для проверки этой гипотезы, были получены гидраты с использованием жидкой фазы — воды, которая уже являлась клатратной основой, так как образовалась при разложении природного Байкальского гидрата. Кроме того, что «вторичная» вода была собрана в емкость и затем профильтрована, она не подвергалась никаким другим воздействиям. В результате из этой «вторичной воды» в соответствии с процессом, отображенным на рис. 1 и 2 был получен кристалл гидрата метана в виде закрученной тонкой иглы, длиной более 5 см, спираль которой имела завитки с направлением роста от стенки камеры к ее центру. Дальнейшие эксперименты с применением талой воды также демонстрировали получение структур типа спиралей направленного роста. Проведенные эксперименты показали, что «вторичная вода», то есть ранее участвовавшая в гидратообразовании и даже талая вода, по-видимому, могут обладать «клатратной памятью». Таким образом, применение жидкой фазы с «памятью», возможно, будет способствовать получению искусственных гидратов с более высокой газонасыщенностью. Так, например, в результате экспериментов из «вторичной» воды, в присутствии МК были получены образцы гидратов метана с газонасыщенностью в 93%, что соответствует уровню газонасыщенности природного метангидрата.

Проблема коррозии металла аппаратов для искусственного получения гидратов и возможный способ ее решения. Одной из важных технических проблем при искусственном получении газовых гидратов является подбор материала камеры — реактора, так как одна из фаз, а иногда и обе, являются коррозионно-активными. В результате окисления металлов происходит необратимое разрушение реактора, снижается надежность резьбовых соединений, а получаемый гидрат загрязнен мелкими частицами продуктов окисления. Для того, чтобы исключить из процесса протекающие негативные явления, в качестве промежуточного этапа исследований, были заменены только металлические конструкции (МК), которые были использованы для повышения поверхности контакта двух фаз на полимерные пластины из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Этот твердый, морозостойкий, ударопрочный, химически стойкий и не токсичный линейный аморфно-кристаллический по-

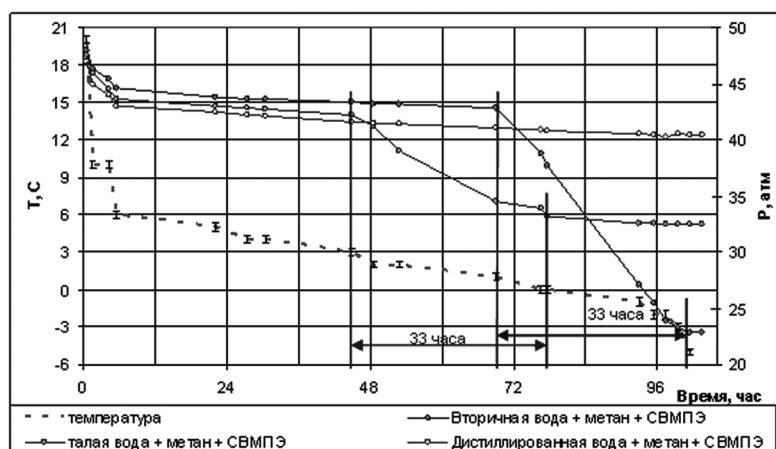


Рис. 6. Динамика роста гидратов метана из различных типов воды в присутствии СВМПЭ (скорость охлаждения — 2 град/сутки).

лиолефин с высокими абгезивными характеристиками и низким коэффициентом трения достаточно хорошо подходит техническим, химическим и физическим условиям процесса получения гидратов. Таким образом, впервые на ровной, визуально бездефектной поверхности химически инертного полимера, отличающегося низкой адгезионной активностью и коэффициентом трения удалось получить гидраты с высокой газонасыщенностью. Кроме того, в этом же процессе, был опробован новый, скоростной (2 град/сутки) режим охлаждения (рис. 6).

Из рис. 6 видно, что основной процесс активного гидратообразования в присутствии полимерных пластин длится всего 33 часа. Газонасыщенность полученного гидрата метана составила 89%, что свидетельствует о том, что полимер не снижает качества гидрата и может заменить металл в процессах искусственного получения гидратов.

Выводы. Таким образом, в процессе получения газонасыщенных гидратов метана и этана в камерах повышенного давления в условиях свободной конвекции водной и газовой фаз удалось в 2 раза повысить скорость охлаждения и сократить продолжительность процесса массового гидратообразования с 11 до 5 и даже до 1.5 суток. Показано, что искусственные гидраты метана и этана имеют разнообразную нативную структуру, в зависимости от типа раствора, из которого они получены, а также наличия/отсутствия дополнительной контактной металлической либо полимерной поверхности внутри камеры- аппарата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макогон Ю.Ф. Природные газогидраты: открытие и перспективы // Газовая промышленность. 2001. №5. — С. 10-16.
2. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. — М.: Химия, 1980. — 296 с.
3. Якушев В.С. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне. — М.: ВНИИГАЗ, 2009. — 192 с.
4. Якушев В.С., Квон В.Г., Герасимов Ю.А., Истомина В.А. Современное состояние газогидратных технологий. — М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2008. — 88 с.
5. Мельников В.П., Нестеров А.Н., Фекистов В.В. Устройство для получения газогидратов/ патент, №2166348, Бюл.№13 от 10.05.2001 г.
6. Истомина В.А., Нестеров А.Н., Чувилин Е.М., Квон В.Г., Решетников А.М., Разложение гидратов различных газов при температурах ниже 273К // Газохимия. 2008. №3. — С. 30-44.
7. Нестеров А.Н. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. — Тюмень: Институт криосферы земли. 2006. — 279 с.
8. Макогон Ю.Ф., Хольсти Дж.С. Вискерные кристаллы газогидратов // Российский химический журнал. 2003. Т. XLVII. — С. 45-48.
9. Sloan E. Dendy, Jr. Clathrate hydrates of natural gases. — N.Y., Basel, Hong-Kong: Marcel Dekker, Inc., 1997. — 705 pp.
10. Истомина В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М.: ООО «ИРЦ Газпром». 2004. 506 с.
11. Бондарев Э.А., Васильев В.И., Воеводин А.Ф. и др. Термогидродинамика систем добычи и транспорта газа. — Новосибирск: Наука, 1988. — 272 с.
12. Семенов М.Е., Калачева Л.П., Шиц Е.Ю., Рожин И.И. Исследование образования и разложения гидратов природного газа применительно к вопросам газогидратных технологий // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Том 18, №2. — С. 153-157.
13. Шиц Е.Ю., Семенова Е.С., Корякина В.В. Технологические аспекты создания абразивного инструмента на алмазосодержащей полимерной основе // Химическая технология. 2010. №.11. — С. 677-683.
14. Охлопкова А.А., Гоголева О.В., Шиц Е.Ю. Полимерные композиционные материалы трибо-технического назначения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и ультрадисперсных соединений// Трение и износ. 2004. Т. 25, № 2. — С. 202-206.
15. Davenas E., Beauvais F., Amara J., Benveniste J., et. al. Human Basophil Degranulation Triggerred by Very Dilute Antiserum Against IgE // Nature. 1988. Vol. 333. — P. 816-818.

НОВЫЙ ЭТАЖ ГАЗОНОСНОСТИ ТЕХНОГЕННОГО ГЕНЕЗИСА ПОД МЕРЗЛОТНО-ГИДРАТНЫМ ФЛЮИДОУПОРОМ

*Сивцев А.И., Рожин И.И.
(Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск)*

NEW STORE OF GAS PRESENCE OF MAN-CAUSED GENESIS UNDER THE PERMAFROST-HYDRATE CAPROCK

*Sivtzev A.I., Rozhin I.I.
(Institute of Oil and Gas Problems, SB RAS, Yakutsk)*

On the basis of the systematization of gas shows obtained from the upper part of the section during oil and gas exploration in the Vilyuisky and Predverkhoyansky oil and gas bearing regions and from some hydrogeological wells of the Central Yakutia the authors suggest the existence of the intermediate fluid limiting block of the permafrost-hydrate nature. The territory of the Tolon-Mastakhsky gas condensate field was considered as the testing area with the possible presence of commercial gas accumulations under the permafrost-hydrate caprock. The choice was caused by a high probability of man-caused gas accumulations presence in the deposits of the upper part of the section. It is due to the fact that during the lifetime of permafrost rocks, estimated as 10000-20000 years, the potential of natural migration of hydrocarbons is realized incompletely. The lower bound of the permafrost-hydrate caprock, which forms the potential trap for gas accumulations at the expense of cross-flow gases along the annulus space of wells from deepest horizons of the field section, is determined by comparing the equilibrium conditions of hydrate formation with reservoir pressure and temperature.

Введение. При проведении поисково-разведочного бурения на площадях и месторождениях Вилюйской синеклизы и прилегающего Предверхоаянского прогиба в ряде скважин были получены промышленные и полупромышленные притоки газа из верхней части геологического разреза (ВЧР). В таких же геологических и термодинамических условиях в пределах Центральной Якутии в ряде гидрогеологических скважин были зафиксированы газопроявления различного масштаба [1].

Верхняя часть разреза в Вилюйской синеклизе и Предверхоаянском прогибе представлена терригенными отложениями верхнеюрско-мелового возраста. Данные отложения многими исследователями рассматриваются как бесперспективные в отношении нефтегазоносности ввиду относительно неглубокого залегания и отсутствия в них региональных флюидоупоров. Имеющиеся факты газоносности ВЧР большинство исследователей сводит к повсеместной угленосности отложений и связанных с нею незначительным скоплениям газа под многолетнемерзлыми породами (ММП), способных экранировать углеводороды. Естественная миграция углеводородных газов из нижних продуктивных частей разреза и их аккумуляция в незначительном геологическом времени (время существования ММП) исключались ввиду присутствия регионально выдержанного глинистого флюидоупора — сунтарской свиты. О газогидродинамической изолированности верхнеюрско-меловых отложений свидетельствуют также данные измерения давлений гидрогеологического комплекса, которые имеют дефицит на 15 атм относительно нормального гидрогеостатического, в то время как под сунтарской свитой давления триасовых и юрских гидрогеологических комплексов находятся в ожидаемых величинах.

Вероятно, часть газопоявлений из ВЧР в пределах освоенных территорий обусловлена

межпластовыми перетоками газа по затрубному пространству скважин. Ниже с техногенной точки зрения рассматривается проблема потенциальной газоносности ВЧР Толон-Мастахского газоконденсатного месторождения.

Постановка проблемы. Потенциал «угольных газов» из относительно охлажденных угленосных отложений и их накопление в геологически ничтожное время (первые десятки тысяч лет) по классической схеме осадочно-миграционной теории не в полной мере объясняют довольно значительные величины газопроявлений из ВЧР на освоенных структурах. На наш взгляд, альтернативным объяснением газоносности ВЧР является недостаточно высокое качество цементирования колонн скважин, обусловивших межпластовые перетоки в затрубном пространстве особенно с учетом ощутимого дефицита пластового давления в ВЧР. Свидетельства межпластовых перетоков углеводородных флюидов по затрубному пространству известны во многих выработанных или имеющих долгий срок эксплуатации месторождениях вплоть до формирования самостоятельных объектов разработки [2, 3].

Собственно в Якутии зимой 1971 г. в скв. №16 на Усть-Вилюйском месторождении имело место аварийное фонтанирование газа дебитом около 300 тыс.м³/сут при забое 746 м в отложениях бергеинской свиты. К слову сказать, именно получение из этого интервала газа и подключение ее к магистральному газопроводу в большей степени способствовали оперативной нормализации газоснабжения г. Якутска, когда один за другим начали обводняться эксплуатационные скважины Усть-Вилюйского месторождения. В последствии был сформулирован справедливый вопрос: Почему газ оказался среди проницаемых в целом отложений верхней юры при отсутствии над этим скоплением газа сколько-нибудь надежной крышки? По этому поводу В.С.Ситников в своей статье [4] пишет: «...Разгадка оказалась проста. После бурения первых разведочных скважин на Усть-Вилюйском месторождении в связи с недостаточно высоким качеством цементирования эксплуатационных колонн начались перетоки в затрубном пространстве. Газ, поступающий в скважины из первоначально выявленной нижнеюрской залежи, в значительной степени перераспределяется затем по разрезу месторождения. В свою очередь это привело к техногенному разрушению основной газовой залежи горизонта III-A. Темпы перераспределения газа по разрезу могли быть еще выше, но существенно замедлялись из-за толщи ММП в ВЧР. Именно ММП обеспечили задержки некоторых объемов газа под пачками отложений, содержащими отдельные прослои плотных пород, но в целом не отвечающими требованиям, предъявляемым к флюидоупорам...».

Дело в том, что в районе Усть-Вилюйской структуры подошва ММП по геотермическим данным находится несколько выше уровня полученного аварийного фонтанирования (550±50 м), т.е. в вышеприведенном факте имело место опосредованное воздействие ММП на появление экранирующих свойств в изначально проницаемых породах. Проблема образования мерзлотно-гидратных флюидоупоров и об их уровнях относительно подошвы ММП нами рассматривалась в работах [1, 5], где было показано, что в зависимости от состава газа и имеющихся термодинамических условий гидраты могут образовываться при достаточно высоких температурах (6÷8°C), другими словами, несколько ниже уровня подошвы ММП.

В целом, несмотря на многочисленные газопроявления из ВЧР на территории Вилюйской синеклизы и Предверхоанского прогиба к настоящему времени не открыты существенные залежи газа в верхней охлажденной части разреза. Данное явление, по всей видимости, обусловлено как низким начальным потенциалом нефтегазоносности близповерхностных отложений, обуславливающего соответствующую направленность геологоразве-

дочных мероприятий нефтегазового назначения, так и неизученностью проблемы аккумуляции потенциальных переточных газов.

На наш взгляд, особый интерес в отношении перспектив газоносности ВЧР связанных с переточными газами представляет Толон-Мастахское газоконденсатное месторождение (ГКМ). В первую очередь, нужно отметить, что опыт строительства скважин в стадии поиска и разведки Толон-Мастахского ГКМ в относительно новых геологических и термодинамических условиях был небольшим, что обуславливало соответствующее качество цементирования. Вторым, но немаловажным, моментом можно считать имевшие место неоправданные высокие темпы разработки залежей Толон-Мастахского ГКМ с высокой депрессией на пласт [6]. Так, исследованиями Н.В.Черского [7] было показано, что даже при удовлетворительном качестве цементирования скважин разрушение цементного камня может происходить в результате эффекта дросселирования газа при значительном увеличении его отбора или переходе на свободное фонтанирование. Здесь также как в Усть-Вилуйском месторождении были зафиксированы значительные газопроявления в ВЧР. Например, в 1982 г. зафиксирован аварийный выброс газа в скважине №101 с глубины 530 м с дебитом $1100 \text{ м}^3/\text{сут}$.

В настоящее время Толон-Мастахское ГКМ находится на конечной стадии разработки и эксплуатируется преимущественно в качестве дополнительного месторождения для nivelирования пиковых объемов добычи из Средневилуйского ГКМ в зимнее время. Месторождение разбурено многочисленными скважинами в 1960-1970 гг.

Экспериментальная часть. Толон-Мастахское ГКМ расположено в центральной части Хапчагайского мегавала Вилуйской синеклизы Сибирской платформы. Месторождение приурочено к двум брахиантиклиналям (Толонской и Мастахской) и разделяющей их седловине. Структуры имеют субширотное простирание и относятся к восточной части Средневилуйско-Мастахского вала. Каждая из них, в свою очередь, осложнена поднятиями меньших размеров, некоторые из которых контролируют отдельные залежи. Размеры Толонской структуры по данным бурения $14 \times 7 \text{ км}$ с амплитудой $50 \div 60 \text{ м}$; размеры Мастахской — $41 \times 14 \text{ км}$ с амплитудой $270 \div 300 \text{ м}$. Общие размеры месторождения $70 \times (7 \div 14) \text{ км}$. Структура в целом характеризуется совпадением структурных планов по всем основным продуктивным горизонтам. На рис. 1 представлена структурная схема по кровле верхнего продуктивного горизонта J_1-II .

Основные промышленные залежи газа приурочены мезозойским и верхнепермским от-

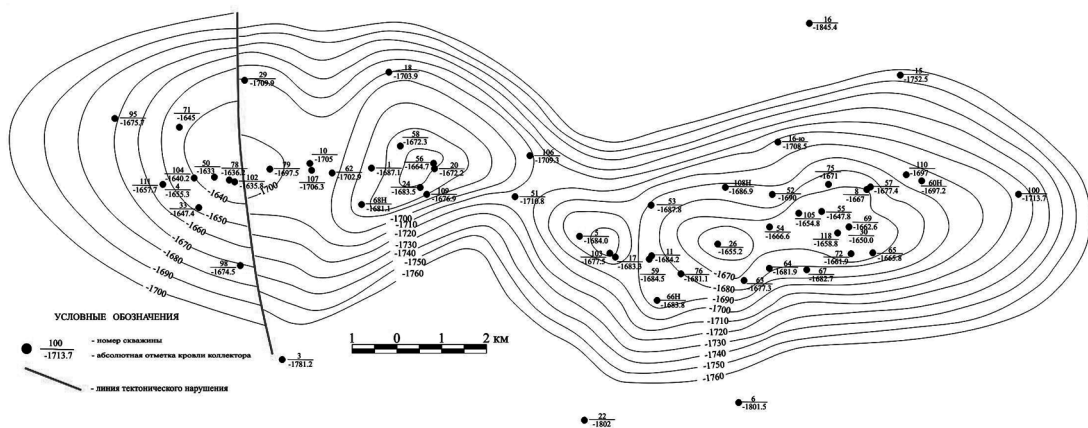


Рис. 1. Структурная схема по кровле продуктивного горизонта J_1-II .

ложениям, где выявлено и в разной степени разведано 9 промышленных залежей. Из них в промышленную эксплуатацию были введены 5 залежей: P₂-I, T₁-IVa, T₁-X (восток), T₁-X (запад) и J₁-I. Основные характеристики залежей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики основных залежей Толон-Мастахского ГКМ

Залежь	Глубина залегания	Средняя эффективная газонасыщенная толщина, м	Начальное пластовое давление, МПа	Открытая пористость, %	Абсолютная проницаемость, мкм ²	Начальная средняя газонасыщенность, в д.е.
P ₂ -I	3150-3450	7	43,2	13	0,0092	0,62
T ₁ -IVa	3120-3210	13	31,69	18,1	0,034	0,55
T ₁ -X(з)	2890-2920	14	29,4	19	-	0,6
T ₁ -X(в)	2880-2920	15	29,2	19	-	0,64
J ₁ -I	1750-1820	20	17,7	20	0,406	0,65

Суммарные балансовые запасы, утвержденные в ГКЗ СССР по пяти введенным в эксплуатацию залежам, составляли более 35 млрд м³ природного газа. В настоящее время месторождение находится на завершающей стадии разработки. На 01.01.2010 г. из месторождения добыто чуть более 12,5 млрд м³ газа и в эксплуатации находятся только 3 скважины №65, №110 по залежи T₁-IVa и №105 по залежи P₂-I, суммарный среднесуточный дебит которых не превышает 200 тыс. м³/сут. Проектом довыработки месторождения ввод новых эксплуатационных скважин не предусматривается.

Опыт разработки данного месторождения показал, что реально извлекаемые объемы газа и конденсата при существующей системе их эксплуатации значительно меньше начальных балансовых запасов. В настоящее время по месторождению коэффициент конечной газоотдачи составляет 34% от начальных балансовых запасов газа, утвержденных в ГКЗ СССР [6]. В этой связи можно предположить, что некоторый оцененный объем запасов газа из залежей неконтролируемо перераспределился в ВЧР по затрубному пространству скважин обуславливая преждевременное обводнение скважин.

Для выявления возможных промышленных скоплений углеводородов в ВЧР на территории Толон-Мастахского ГКМ поставили следующие геолого-промысловые задачи:

1. Оценка потенциального источника, обеспечивающего поступление газа в верхнемезозойский потенциально газоносный этаж.

2. Определение уровня подошвы зоны гидратообразования (ЗГО) как потенциального флюидоупора для переточных газов с оценкой ее структурного плана на предмет образования ловушки.

3. Испытание перспективных по разрезу интервалов верхнемезозойских отложений непосредственно под подошвой ЗГО.

В случае получения положительных результатов появляются две дополнительные задачи:

1. Оценка по разрезу и по латерали фильтрационно-емкостных свойств пород, содержащих газ.

2. Оценка емкости возможных ловушек газа, образованных сочетанием коллектор-флюидоупор с последующим подсчетом запасов.

Установление подошвы МПП в пределах Толон-Мастахского ГКМ по данным термометрии скважин и комплекса КВ и ПС (кавернометрия и самопроизвольная поляризация)

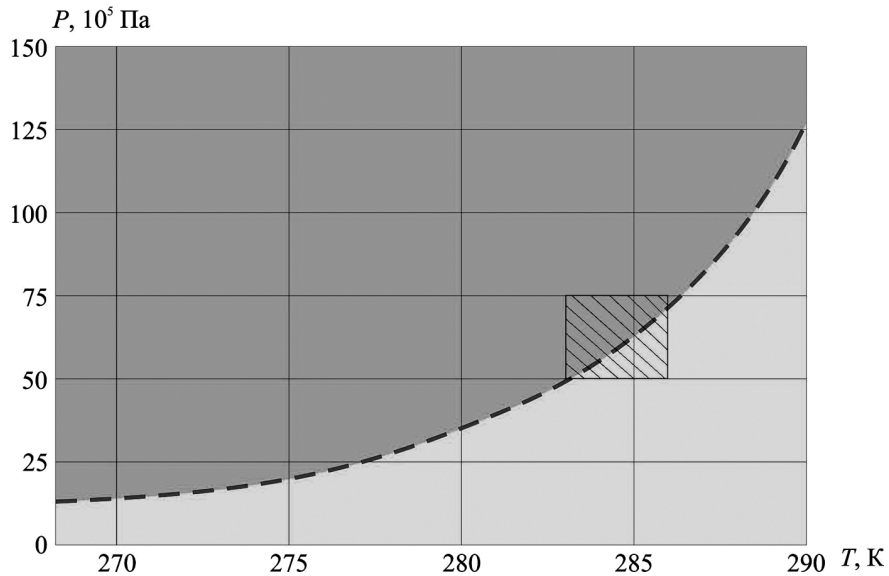


Рис. 2. Равновесные условия гидратообразования для газа следующего состава (% мол.): CH_4 — 96,69; C_2H_6 — 2,01; C_3H_8 — 0,27; $i-C_4H_{10}$ — 0,14; C_5H_{12+} — 0,05; CO_2 — 0,2; N_2 — 0,64.

является довольно несложной задачей с учетом пресности гидрогеологического комплекса ВЧР. Действительно, отличительной особенностью всего Хапчагайского мегавала, в том числе и Толон-Мастахского месторождения, является полное отсутствие высоко минерализованных пластовых вод в ВЧР. Воды слабominерализованные, практически пресные (до 1÷4 г/л) [8]. Поскольку температуры замерзания таких вод мало отличаются от 0 °С, границей между мерзлыми и тальными породами служит нулевая геоизотермическая поверхность.

Определение подошвы ЗГО требует вычисления равновесных условий гидратообразования на основе вещественного состава газа и дальнейшего её приведения относительно подошвы ММП. Для расчетов равновесных условий гидратообразования взят состав газа из нижнеюрской залежи J_1 -I в условиях ВЧР. Такой выбор обусловлен тем, что основные балансовые запасы газа (около 4 млрд m^3), остающиеся не выработанными до настоящего времени по месторождению, приурочены к залежи J_1 -I. При этом ввиду гипсометрического положения продуктивный горизонт является самым разбуренным на месторождении, т.е. углеводороды из этого горизонта являются главными потенциальными мигрантами в верхнемезозойскую часть разреза. Расчет равновесных условий гидратообразования был проведен по методике Е.Д.Слоуна [9]. На рис. 2 выше равновесной кривой находится область гидратообразования (ЗГО), а ниже — область двухфазного состояния «вода—газ» или «лед—газ». Косой линией выделен участок преимущественного попадания пластовых температур и давлений в ЗГО.

Для приведения подошвы ЗГО относительно подошвы ММП использованы зависимости температуры и давления от глубины. Средний геотермический градиент подмерзлотных отложений по данным термометрии составляет 0,038°С/м, а пластовое давление (в атм) вычисляется по формуле: $P_{пл} = (H/10) - 15$, где H — абсолютная глубина (в м), 15 — дефицит пластового давления (в атм) подмерзлотного гидрокомплекса. Решение находилось методом деления отрезков пополам (первый отрезок от подошвы ММП до любой безгидратной глубины). В результате были найдены значения, соответствующие абсолютной отметке

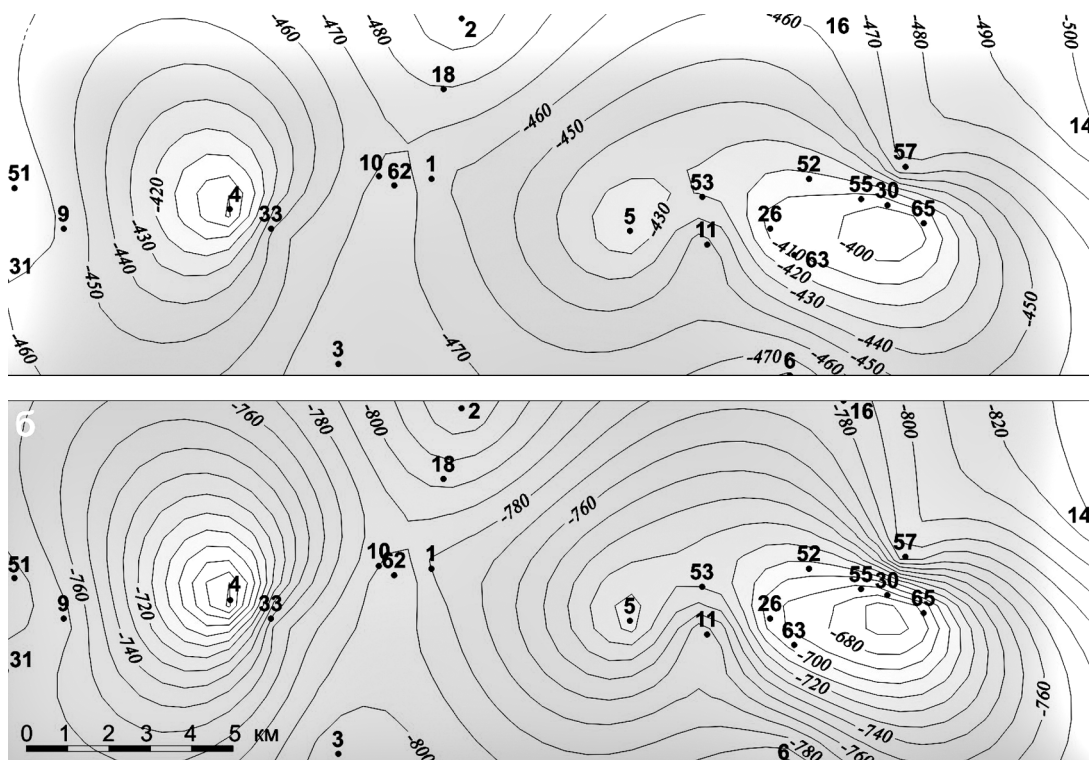


Рис. 3. Структурные схемы по подошвам ММП (а) и ЗГО (б).

глубины залегания подошвы зоны гидратообразования по отдельным скважинам. На рис. 3 представлены построенные карты подошвы ММП (а) и ЗГО (б).

Результаты и обсуждение. В целом по месторождению нижняя граница (подошва) ЗГО располагается в пределах нижнемеловых отложений. Нижнемеловые отложения в пределах Толон-Мастахского ГКМ представлены тремя свитами — батылыкская, эксеняхская и хатырыкская. Батылыкская и хатырыкская свиты промышленно-угленосны, тогда как разделяющая их эксеняхская свита практически полностью лишена угольных прослоев. При этом на Хапчагайском мегавале эксеняхская свита появляется только на крыльях, будучи размытой в сводовых частях. Пески и песчаники хатырыкской свиты отличаются от батылыкской ожелезненностью и калинитизацией, однако по материалам промыслово-геофизических исследований обе свиты составляют толщу преимущественно грубозернистых терригенных образований довольно равномерно насыщенных промышленными пластами углей. Мощность нижнемеловых отложений в разрезе Толон-Мастахского месторождения составляет 300-500 м. Их кровля в присводовых скважинах совпадает с подошвой многолетнемерзлых пород.

Из рис. 3 видно, что рельеф нижней границы ЗГО, как и рельеф подошвы толщи ММП, имеют антиклинальное строение и в целом повторяют структурные планы продуктивных комплексов нижней части разреза. Здесь также как и в структурных планах продуктивных комплексов выделяются два участка куполообразного залегания подошвы ЗГО — восточный 8,5×4 км с вертикальной амплитудой порядка 90 м и западный — 4,5×5,5 км с амплитудой 100 м.

Исходя из вышеизложенного, целесообразно проводить дополнительные исследования ВЧР Толон-Мастахского с целью выявления потенциальных скоплений газа под мерзлот-

но-гидратным флюидоупором, желательны прямыми методами исследования пласта. В случае получения положительных результатов при опробовании требуется весьма широкая и разносторонняя программа исследований по определению промысловых характеристик скоплений. Нужно заметить, что, несмотря на относительно высокую степень разбуренности Толон-Мастахского месторождения, геологические материалы, способные охарактеризовать потенциальный верхнемезозойский этаж газоносности, весьма скудны, что связано с традиционным отношением к верхнемезозойским отложениям как совершенно бесперспективным.

Закключение. В данной работе газовые гидраты рассмотрены в качестве флюидоэкранирующего материала, а не как самостоятельный потенциальный объект разработки. С появлением экономически выгодных технологических возможностей разработки газогидратных скоплений (залежей) интервалы с потенциальными газогидратами также могут вызывать научно-практический интерес.

Следует заметить, что для построения более точной схемы структурного плана подошвы ЗГО нужно иметь кондиционный вещественный состав газа из ВЧР, скорее всего, отличающийся от состава газа залежи J_1-I за счет смешивания газов из разных залежей и так называемых «угольных» газов, которые несомненно имеют место быть.

При получении положительных результатов при опробовании ВЧР Толон-Мастахского ГКМ вышеприведенные методические подходы можно применить для всей группы газоконденсатных месторождений Хапчагайского и Логлорского валов Виллойской синеклизы, характеризующихся относительной схожестью геологических и геотермодинамических условий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров А.Р., Рожин И.И., Сивцев А.И., Сяндюков И.Ш. Об уровне мерзлотно-гидратного флюидоупора в пределах погребенного Якутского поднятия // Дегазация земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды; нефть и газ; углеводороды и жизнь: Сборник материалов Всероссийской конференции с международным участием к 100-летию со дня рождения академика П.Н. Кропоткина, 18—22 октября 2010 г., г. Москва. — М.: ГЕОС, 2010. — С.18-20.
2. Севастьянов О.М., Захарова Е.Е., Багманова С.В. Методические и практические аспекты изучения газовых залежей переточного происхождения // Достижения, проблемы, перспективы. Сб. ст. — Оренбург: Газпромпечатать ООО «Оренбурггазпромсервис», 2002. — С. 78-82.
3. Ларичев В.В., Попков В.И. Геоэкологические проблемы освоения нефтяных и газоконденсатных месторождений Прикаспийской впадины // Южно-российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. НТЖ №3 / Сб. науч. тр. — Астрахань: Издат. дом «Астраханский университет», 2005. — С. 228-236.
4. Ситников В.С. Необычные скопления нефти и газа, прогноз и методика их поисков в условиях Крайнего Севера // Комплексирование геолого-геофизических методов при обосновании нефтегазописковых объектов на Сибирской платформе (в Восточной Сибири и Республике Саха (Якутия)). — Новосибирск: СНИИГиМС, 2009. — 318 с.; вкл. с. 147-152.
5. Сивцев А.И., Рожин И.И. Нетрадиционный флюидоупор в пределах Центральной Якутии // Геокриология — прошлое, настоящее, будущее: Материалы Всероссийского научного молодежного форума с международным участием, посвященного 50-летию создания Института мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН, 2-16 августа 2010 г., г. Якутск, Россия. — Якутск: Изд-во Института мерзлотоведения СО РАН, 2010. — С. 102-105.
6. Сивцев А.И. Причины низкой эффективности разработки Толон-Мастахского ГКМ // Электр. издание «Нефтегазовое дело». http://www.ogbus.ru/authors/Sivtzev/Sivtzev_1.pdf, 2008. — 20 с.
7. Черский Н.В. Конструкция газовых скважин. — М.: Гостоптехиздат, 1961. — 284 с.
8. Грубов Л.А. Сравнительная оценка гидродинамических условий различных районов Якутского артезианского бассейна в связи с нефтегазоносностью. Гидрогеологические исследования в нефтегазоносных районах. — Л.: Изд-во ВНИГРИ, 1971.
9. Sloan E. Dendy, Jr. Clathrate hydrates of natural gases. — N.Y., Basel, Hong-Kong: Marcel Dekker, Inc., 1997. — 705 pp.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ
ТРОЙНОЙ ГИДРАТООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ
МЕТАН — БРОМИД ТЕТРА — *n* — БУТИЛАММОНИЯ — ВОДА**

Сизиков А.А.^{1,2}, Манаков А.Ю.², Родионова Т.В.²

(¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск; ²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск)

**INVESTIGATION OF PHASE DIAGRAM OF TERNARY
METHANE — TETRA — *n* — BUTYL AMMONIUM BROMIDE — WATER
HYDRATE-FORMING SYSTEM**

Sizikov A.A.^{1,2}, Manakov A.Yu.², Rodionova T.V.²

(¹Novosibirsk State University, Novosibirsk;

²Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, Novosibirsk)

At present tetra — *n* — butyl ammonium bromide is the object of scientific interest as an attractive additive for the methane storage technique using gas hydrates. It is also known that the concentration of tetra — *n* — butyl ammonium bromide aqueous solutions results in differences of the crystal structure and thermodynamic stability of the hydrate. In the present study, phase equilibrium (pressure-temperature relations) of the methane + tetra — *n* — butyl ammonium bromide mixed gas hydrate system have been measured for various concentrations of tetra — *n* — butyl ammonium bromide aqueous solutions. The three-phase equilibrium curves obtained in the study show that we have two groups of thermal effects in the whole range of concentrations studied. The effects situated at higher temperatures belong to double tetra — *n* — butyl ammonium bromide + methane hydrate (HS-I). It is shown that methane is entrapped only in the small cages of tetra — *n* — butyl ammonium bromide hydrates.

1. Введение. Клатратные гидраты — кристаллические соединения включения, каркас хозяина в которых образован из соединенных водородными связями молекул воды, а полости каркаса заняты гостевыми молекулами с подходящими размерами и формой. Гидраты, образованные газами (или молекулами легколетучих жидкостей) и водой, называются газовыми гидратами. Взаимодействие гость-хозяин в них, чаще всего, чисто Ван-дер-Ваальсово без образования какой-либо специфической химической связи между гостем и хозяином [1, 2].

Практический интерес к газовым гидратам возник в середине 30-х годов в связи с закупкой гидратными пробками газопроводов на Аляске [3]. Принципиально новый этап в изучении газовых гидратов был открыт структурной работой Пауэлла [4], приведшей к пониманию природы клатратных соединений. Вскоре после выхода этой работы, в начале 50-х годов, трудами исследовательских групп М.Штакельберга, В.Клауссена и Л.Полинга были расшифрованы кубические гидратные структуры I и II [5-7]. Важной вехой в истории клатратных гидратов (и клатратных соединений вообще) стало и создание статистико-термодинамической теории клатратных соединений в конце 50-х — начале 60-х годов. Начало современному этапу в изучении клатратных гидратов положило открытие в 1969 году газовых гидратов в природе [8], сделанное российскими авторами Васильевым, Макогоном, Тербиным, Трофимуком, Черским. В дальнейшем стало ясно, что основные скопления га-

зовых гидратов находятся на дне Мирового океана. Это делает перспективным разработку их в будущем как топливного ресурса.

Кроме этого на протяжении ряда лет клатратные гидраты привлекают внимание как вещества, которые могут применяться для хранения и транспортировки таких газов как водород и метан [9-11], а также в процессах разделения газовых смесей [12,13]. Клатратные гидраты этих газов существуют при больших давлениях и/или низких температурах. Для того чтобы использовать такие гидраты в энергетике в качестве малогабаритных аккумуляторов с высокой емкостью [14], необходимо «смягчать» условия их стабильного существования. Лучшим способом такого «смягчения условий» является введение специальных добавок. Одной из перспективных добавок такого рода являются соли ЧАО, в частности ТБАБ (тетра — *n* — бутиламмония бромид) [15], который мы использовали в данной работе. Как известно, при образовании двойного гидрата ТБАБ катион ТБА занимает комбинированные полости каркаса, образованные из, так называемых, больших полостей. Малые полости остаются вакантными, они доступны для включения молекул газа, однако емкость по газу двойного гидрата в этом случае невелика. Например, для гидрата тетрагональной структуры I (ТС-1, о структурных типах газовых гидратов см. [1, 2]). При однократном заполнении всех малых полостей в гидрате этой структуры имеем двойной гидрат состава $5\text{ТБАБ} \cdot 10\text{СН}_4 \cdot 172\text{Н}_2\text{О}$ (массовая доля метана составляет 3,3%), а для гидрата гексагональной структуры I (ГС-1) — $\text{ТБАБ} \cdot 3\text{СН}_4 \cdot 40\text{Н}_2\text{О}$ (массовая доля метана равна 4,4%).

В данной работе мы изучили вопрос о возможности образования двойных гидратов ТБАБ и метана, в которых происходит замещение катиона ТБА в больших полостях каркаса, т.е. образования ряда твердых растворов замещения катиона ТБА на молекулы газообразного гостя. Только в этом случае возможно практическое применение этих соединений для целей хранения газов и разделения газовых смесей. Поэтому цель данной работы — попытка установить возможность получения двойных гидратов ТБАБ + метан с переменной занятостью больших полостей катионом и метаном. Для решения этой задачи мы предполагаем изучить фрагмент фазовой диаграммы тройной системы метан — ТБАБ — вода в области гидратообразования и исследовать составы и структуры образующихся в этой системе соединений.

2. Экспериментальная часть.

2.1. Измерение температур разложения гидратов методом дифференциально-термического анализа при давлении до 50 МПа. Измерение температур разложения гидратов при давлениях до 50 МПа производилось методом дифференциально-термического анализа. Общая схема установки высокого давления приведена на рис. 2.1.

Все эксперименты, проводившиеся на данной установке, можно разделить на две группы. Первая группа экспериментов — определение температур разложения гидратов под давлением газа- гидратообразователя (метана) в ячейке, показанной на рис. 2.2. Вторая группа — определение температур разложения гидратов без введения газа- гидратообразо-

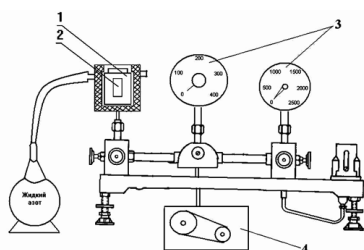


Рис. 2.1. Общая схема экспериментальной установки высокого давления до 50 МПа для измерения температур разложения гидратов:

- 1 — бомба, в которой создавалось гидростатическое давление до 100 МПа,
- 2 — ячейка с образцом гидрата,
- 3 — манометры,
- 4 — масляный насос высокого давления.

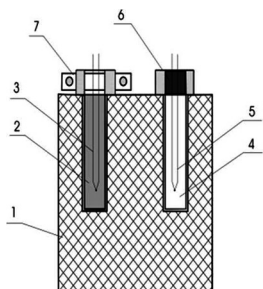


Рис. 2.2. Схема ячейки для измерения температуры разложения гидратов без введения дополнительного газа — гидратообразователя (1 — корпус ячейки, 2 — фторопластовая ампула с образцом, 3 — хромель-алюмелевая термопара, 4 — ампула сравнения, 5 — термопара сравнения, 6 — резиновая пробка, 7 — зажим).

вателя, давление в этом случае создавалось водой. Схема ячейки приведена на рис. 2.3.

Ячейка помещалась в бомбу, в которой с помощью масляного компрессора ступенями поднималось давление и на каждой ступени проводилось измерение температуры разложения гидрата. Температура разложения гидратов измерялась калиброванной по веществам хромель-алюмелевой термопарой 3 (показания этой термопары практически не зависят от давления, калибровка производилась по известным кривым плавления гидратов метана, этана, пропана, льда Ih) с погрешностью 0,3 К и определялась как максимум пика на дифференциальной кривой. Давление измерялось посредством датчика давления типа кремний на сапфире. Ошибка в измерении давления была не более 0,5%. Время установления равновесия в системе при всех давлениях составляло около 30 мин. и определялось в специальных экспериментах длительностью до одних суток.

2.2. Синтез образцов закаленных гидратов для исследований методами рентгеновской порошковой дифрактометрии и термовольюметрии. Синтез образцов закаленных гидратов для исследований методами рентгеновской порошковой дифрактометрии и методом термовольюметрии осуществлялся в аппарате, схема которого приведена на рис. 2.4.

2.3. Исследование газовых гидратов методом термовольюметрии. Принципиальная схема

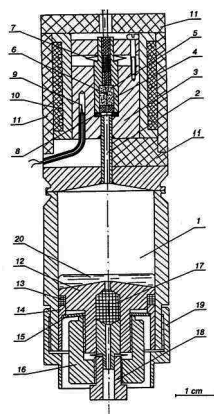


Рис. 2.3. Чертеж ячейки для измерения температуры разложения гидратов с введением дополнительного газа — гидратообразователя: 1 — цилиндр с газом объемом 6 см³, 2- капилляр с внутренним диаметром 1 мм, 3 — медный блок, 4 — капролоновая ампула объемом 0.05 см³, 5 — порошок SiC, 6 — термопара, 7 — тарельчатая пружина, 8, 13, 17 — резиновые прокладки, 9 — термопара сравнения, 10 — электропечь сопротивления, 11 — теплоизоляция, 12, 16 — детали поршня, 14 — грундбукса, 15 — плоская пружина, 16, 19 — гайки, 18 — болт.

установки приведена на рис. 2.5. Кусок или небольшую порцию мелкозернистого гидрата (0,3-0,5 г.) при температуре жидкого азота помещали в специально сконструированную ячейку 2, которую устанавливали в латунный держатель 1. Скорость нагрева составляла 3-4 К/мин. Газоотводную трубку 9 соединяли с системой, позволяющей собрать выделяющийся газ в калиброванной бюретке над насыщенным раствором соли (NaCl) в воде. По данным эксперимента строили зависимость V(T) и определяли температуру разложения гидрата.

2.4. Исследование гидратов методом рентгеновской порошковой дифракции. Дифракционный эксперимент проводился с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance, оборудованного низкотемпературной приставкой ТТК 450 Anton Paar. Порошковые дифрактограммы

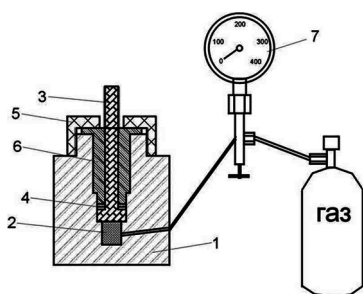


Рис. 2.4. Схематическое изображение бомбы, используемой для приготовления образцов закаленных гидратов: 1 — бомба высокого давления, 2 — камера, 3 — металлический поршень, 4 — прокладки, 5 — гайка, 6 — деталь, 7 — манометр.

были записаны в режиме 2 Θ сканирования в интервале 3 — 50 градусов с шагом 0,014497 градуса (0,1-0,25 сек на точку), в температурном интервале от -100 до 5°C. Полученные описанными выше способами охлаждения растворов образцы мелко растирали в ступке при температуре жидкого азота и помещали в предварительно охлажденный держатель.

3. Результаты и обсуждение.

3.1. Гидратообразование в системе ТБАБ — вода и ТБАБ — метан — вода при повышенных давлениях. Прежде всего необходимо рассмотреть гидратообразование в бинарной системе ТБАБ — вода ([14], рис. 3.1). В системе образуется 4 гидрата с гидратными числами $n=38$,

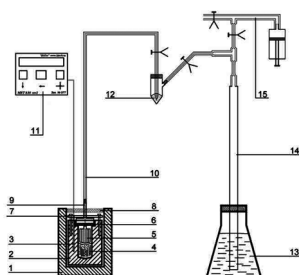


Рис. 2.5. Схема эксперимента: 1 — медный держатель, 2 — ячейка, 3 — хромель-алюмелевая термопара, 4 — образец, 5 — прижимающий конус, 6 — уплотнительное кольцо из фторопласта, 7 — крышка ячейки с притягивающими болтами, 8 — стеклоткань, 9 — газоотводная трубка, 10 — силиконовый капилляр, 11 — измеритель-регулятор температуры МИТ-8.03, 12 — ртуть, 13 — насыщенный раствор NaCl, 14 — калиброванная бюретка, 15 — система откачки газа.

32, 26 и 24. Гидрат с $n=38$ имеет ГС-I [16], остальные гидраты относятся к одному и тому же структурному типу — ТС-I (данные нашей лаборатории, готовятся к публикации).

Различие между гидратами с разными гидратными числами состоит в (1) различном содержании сложных восьмисекционных полостей, в построении которых участвуют, также, и малые D-полости и (2) различных способах включения бромид-анионов в каркас. Температуры плавления гидрата ГС-I и маловодной эвтектики практически совпадают (9,5 и 9,3°C, соответственно). Температура водной эвтектики $-0,8^\circ\text{C}$. Как известно [1, 2] формулы элементарных ячеек гидратов ГС-I и ТС-I соответственно $2\text{P}\cdot 2\text{T}\cdot 3\text{D}\cdot 40\text{H}_2\text{O}$ и $4\text{P}\cdot 16\text{T}\cdot 10\text{D}\cdot 172\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, содержание вакантных полостей в гексагональном гидрате выше, чем в тетрагональном, поэтому априорно можно ожидать более сильного влияния вспомогательного газа (в нашем случае метана) на температуру разложения соответствующего двойного гидрата.

Экспериментальные данные по тепловым эффектам, зарегистрированным нами при изучении систем ТБАБ — вода и ТБАБ — метан — вода при давлениях до 450 бар приведены на рис. 3.2. Мы изучили три состава с содержанием ТБАБ 18, 31,7 и 42,1 масс.%. Полученные эффекты четко делились на четыре группы (рис. 3.2).

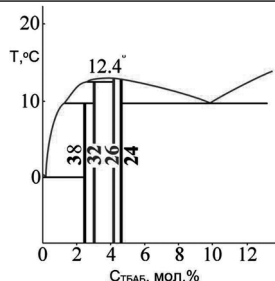


Рис. 3.1. Фазовая диаграмма Т — состав (мол.%) двухкомпонентной системы ТБАБ — вода при атмосферном давлении, впервые изученная Ю.А.Дядиным с сотрудниками в 1971 году [16].

Сначала были исследованы растворы ТБАБ с концентрацией 1,2 мол. % (18 масс. %, состав ТБАБ*81,6H₂O). При проведении эксперимента без дополнительного гидратообразователя — метана (давление создавалось всесторонним обжатием тefлоновой ампулы с раствором, пустые круглые точки на графике), получена Р-Т кривая плавления растворов с соответствующей концентрацией ТБАБ (барический ход линии ликвидуса, верхние эффекты) и линия, соответствующая Р-Т проекции моновариантной эвтектической кривой (нижние

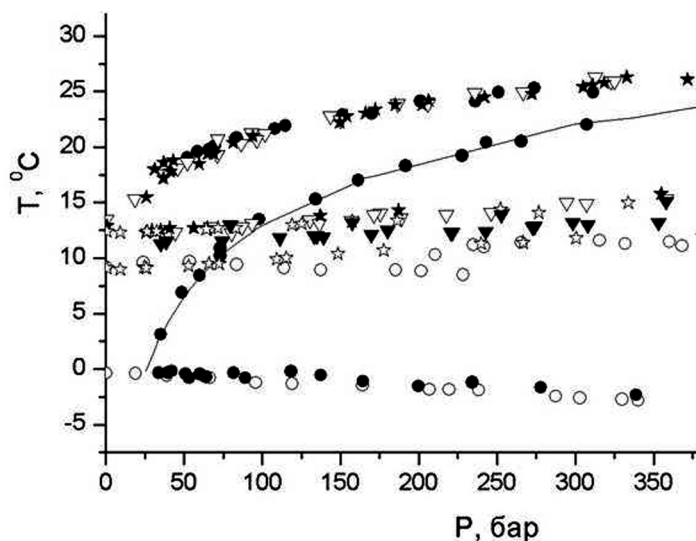


Рис. 3.2. Температуры разложения гидратов, образующихся в трехкомпонентной системе ТБАБ — метан — вода при давлении до 50 МПа и концентрациях растворов ТБАБ от 18 до 42,1% (масс.). Обозначения групп эффектов см. в тексте.

эффекты). На полученной кривой ликвидуса есть излом, который, вероятно, свидетельствует об образовании новой фазы. Под давлением метана картина гидратообразования изменяется (черные круглые точки на графике). Здесь воспроизводимо проявляются три группы тепловых эффектов. Верхнюю кривую мы относим к линии разложения двойного гидрата ТБАБ и метана. Нижняя кривая соответствует плавлению эвтектической смеси. Средняя (по температуре) кривая совпадает с кривой разложения гидрата чистого метана, т.е. избыточная по отношению к стехиометрии двойного гидрата вода с избытком метана образуют чистый гидрат метана. Забегая вперед, можно констатировать, что это наблюдение свидетельствует об ограниченных возможностях замещения катиона ТБА на метан в больших полостях гидратного каркаса. В случае, когда эксперимент проводился с участием метана в качестве дополнительного гидратообразователя, мы работали в условиях значительного избытка метана. Об этом свидетельствует образование гидрата метана в первой серии экспериментов. Действительно, в разбавленном растворе весь ТБАБ переходит в двойной гидрат,

а оставшаяся вода — в гидрат метана. В остальных случаях, когда раствор был более концентрированным, у нас просто не оставалось воды на образование гидрата метана.

Далее исследовался раствор ТБАБ с концентрацией 2,6 мол. % (31,7 масс. %, состав ТБАБ*38,6H₂O). При проведении эксперимента без метана (черные треугольные точки на графике), получены большинство точек ложилось на линию, по всей вероятности соответствующую плавлению гидрата ТБАБ ГС-I. В трех случаях фиксировались точки заметно выше этой кривой, мы относим их к кривой плавления гидрата ТС-I (положения соответствующих тепловых эффектов практически совпадают, см. ниже). Появление этих точек легко объяснимо. Действительно, при нагревании раствора с составом 1 моль ТБАБ на 38,6 моль воды мы должны получить два тепловых эффекта, соответствующих перитектическому плавлению гидрата ГС-I и плавлению ликвидуса (рис. 3.1). По всей вероятности, в большинстве экспериментов эти эффекты не разделились и были засчитаны как один эффект с несколько искаженной температурой (см. рис. 3.2). Можно предположить, что усредненная кривая близка по температуре к кривой ликвидуса, т.к. ожидаемый для нее тепловой эффект намного больше. На полученных кривых отсутствуют какие-либо изломы, что свидетельствует о том, что новых фаз не образуется. Под давлением газа картина гидратообразования меняется (открытые треугольные точки на графике рис. 3.2), на графике видны две кривых, полученных для данного состава. Верхняя кривая совпадает с полученной для раствора с 18 масс. % ТБАБ, мы считаем ее кривой разложения двойного гидрата ТБАБ и метана. Нижняя кривая совпадает с кривой, полученной для этого раствора без метана, однако эффекты здесь малы. Возможно, появление соответствующих эффектов связано с неполным превращением раствора ТБАБ в двойной гидрат.

Были исследованы растворы ТБАБ с концентрацией 4,1 мол. % (42,1 масс. %, состав ТБАБ*24,6H₂O). При проведении эксперимента без метана (точки в виде незакрашенных звездочек на графике), получены Р-Т кривые разложения гидратов, по всей видимости, соответствующие кривым разложения гидратов ТБАБ — вода составов от 1:32 до 1:24 (верхняя кривая) и слабых эффектов, соответствующих маловодной эвтектике (нижняя кривая) (см. рис. 3.1 и рис. 3.2). Возможно, что появление эффектов, соответствующих эвтектике, связано с кристаллизацией в условиях эксперимента гидрата с составом ТБАБ*32H₂O. Следует заметить, что в этой и предыдущей сериях экспериментов площади пиков, соответствующих двойному гидрату ТБАБ и метана, значительно превосходили площади пиков, соответствующих гидратам ТБАБ без метана. В условиях полного термодинамического

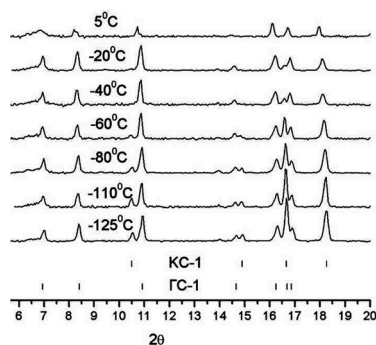


Рис. 3.3. Порошковые дифрактограммы системы ТБАБ (18% масс.) — метан — вода при различных температурах.

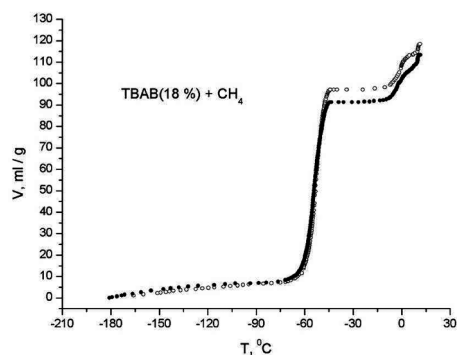


Рис. 3.4. Кривые газовыделения образцов ТБАБ (18% масс.) — метан.

равновесия при избытке метана последних быть вообще не должно. На полученных кривых отсутствуют какие-либо изломы, что свидетельствует о том, что никаких новых фаз не образуется. Под давлением метана (черные звездочки на графике) мы также получили две кривые. Верхнюю кривую мы по-прежнему считаем кривой разложения двойного гидрата ТБАБ и метана. Нижняя кривая (проявляющаяся не во всех случаях) соответствует кривой разложения гидратов ТБАБ — вода составов от 1:32 до 1:24. Однозначную интерпретацию этой кривой на данный момент мы дать не можем.

3.2. Исследование закаленных образцов гидратов. После синтеза образцов гидратов, их закаленные образцы исследовались методами рентгеновской порошковой дифрактометрии и методом термовольюметрии.

В первом случае мы работали с гидратом, полученным из 18% раствора ТБАБ. На рис. 3.3 представлены дифрактограммы образцов ТБАБ (18% масс.) — метан при различных температурах. Как видно из рисунка, при пониженных температурах сосуществуют гидрат метана (КС-1) и смешанный гидрат ТБАБ с метаном (ГС-1). Гидрат метана начинает плавиться при -75°C , о чем свидетельствует снижение интенсивности рефлексов гидрата КС-1 (заметно при -60°C). Смешанный гидрат метана и ТБАБ плавится при положительных температурах. Такую схему превращений подтверждают данные, полученные методом термовольюметрии. Как видно из рис. 3.4, разложение образца происходит в три этапа. При $\sim -60^{\circ}\text{C}$ разлагается гидрат метана КС-1 и выделяется основное количество газа. Затем, по всей видимости, следует выделение из образца избыточного метана (по отношению к равновесному при атмосферном давлении составу; содержание метана в закаленном образце заведомо выше, т.к. он синтезировался при высоком давлении метана). В эту же волну газовыделения, возможно, попадает и полное разложение остаточного гидрата метана КС-1, который сохранился благодаря эффекту самоконсервации. И, примерно, при 10°C наблюдается плавление двойного гидрата с выделением незначительного количества газа, как раз и соответствующего газосодержанию двойного гидрата при атмосферном давлении.

Во втором случае мы работали с гидратом, полученным из 31,7% раствора ТБАБ. На рис. 3.5 представлены дифрактограммы образцов ТБАБ (31,7% масс.) — метан при различных температурах. Как видно из рисунка, при пониженных температурах в нашей системе присутствует только двойной гидрат ТБАБ с метаном (ГС-1). При -10°C начинают проявляться рефлексy, которые мы предварительно отнесли к ТС-1, но окончательно это не установлено (совпадают не все рефлексy). Мы пока не можем объяснить, с чем связано проявление данных рефлексов, и пока не установили, к какой фазе они относятся. При 0°C интен-

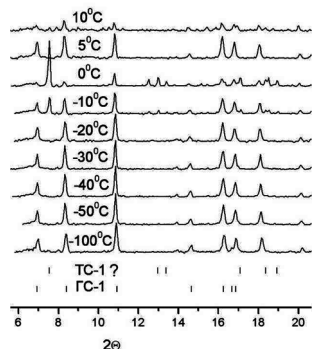


Рис. 3.5. Порошковые дифрактограммы системы ТБАБ (31,7% масс.) — метан — вода при различных температурах.

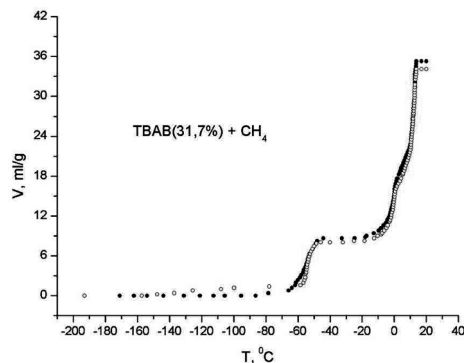


Рис. 3.6. Кривые газовыделения образцов ТБАБ (31,7% масс.) — метан.

сивности этих рефлексов значительно возрастают, а при 5°C фаза исчезает. Решение этой проблемы представляет для нас значительный интерес.

Что же касается метода термовольметрии, то, как видно из рис. 3.6, разложение образца проходит, как и в предыдущем случае, в три этапа. При ~ -60 °C наблюдается первая ступень, которую следует отнести к разложению чистого гидрата метана. Причиной, по которой мы наблюдаем гидрат метана, может быть неоднородность образца. Затем, по всей видимости, наблюдается ступень выделения из образца избыточного по отношению к равновесному при атмосферном давлении метана. И, примерно, при 10°C наблюдается плавление двойного гидрата с выделением незначительного количества газа, как раз и соответствующего газосодержанию двойного гидрата при атмосферном давлении.

4. Выводы. В работе впервые исследованы кривые разложения гидратов, образующихся в системе ТБАБ—вода и ТБАБ—метан—вода при повышенных давлениях. Кроме этого установлены структуры гидратов, образующихся в системе ТБАБ—метан—вода при повышенных давлениях. Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии показано, что образуется в основном смешанный гидрат ТБАБ и метана со структурой ГС-1 во всем диапазоне исследованных концентраций растворов ТБАБ. Установлено, что в выбранном диапазоне концентраций растворов ТБАБ не происходит образования твердых растворов замещения катиона ТБА на молекулы газообразного гостя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дядин Ю.А., Удачин К.А. Клатратные полигидраты пералкилониевых солей и их аналогов // ЖСХ. 1987. Т. 28(3). — С.75-116.
2. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. — М: Недра, 1992. — 236 с.
3. Hammerschmidt E.G. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines // Ind. Eng. Chem. 1934. 26(8). — P. 851-855.
4. Powell H. M. // J. Chem. Soc. 1948, 61-73.
5. Von Stackelberg M., Miller H.R. Feste Gashydrate II. Struktur und Raumchemie // Z. Elektrochem. 1954. 58(1). — P.25-39.
6. Claussen W.F. Suggested structures of water in inert gas hydrates; A second water structure for inert gas hydrates // J. Chem. Phys. 1951. V.19. — P.259-260; p.1425-1426.
7. Pauling L., Marsh R.E. The structure of chlorine hydrate // PNAS. 1952. V. 38. — P. 112—118.
8. Васильев В.Г., Макогон Ю.Ф., Тербин Ф.А. и др. // Открытия СССР 1968-1969 гг. — М.: ЦНИИПИ, 1970.
9. Antonin Chapoy, Ross Anderson and Bahman Tohidi. Low-Pressure Hydrogen Storage in Semi-clathrate Hydrates of Quaternary Ammonium Compounds // JACS. 2007. 129. — P. 746-747.
10. Weixing Wang, Benjamin O. Carter, Christopher L. Bray, Alexander Steiner, John Bacsa, James T. A. Jones, Catherine Cropper, Yaroslav Z. Khimyak, Dave J. Adams, and Andrew I. Cooper. Reversible Methane Storage in a Polymer-Supported Semi-Clathrate Hydrate at Ambient Temperature and Pressure // Chemistry of Materials. 2009. 21. — P. 3810-3815.
11. Kyuchul Shin, Yongkwan Kim, Timothy A. Strobel, P. S. R. Prasad, Takeshi Sugahara, Huen Lee, E. Dendy Sloan, Amadeu K. Sum and Carolyn A. Koh. Tetra-n-butylammonium Borohydride Semiclathrate: A Hybrid Material for Hydrogen Storage // J. Phys. Chem., A. 2009. Vol. 113, No 23. — P. 6415-6418.
12. Shimada W., Ebinuma T., Oyama H., Kamaya Y., Takeya S., Uchida T., Nagao J., Narita H. Separation of gas molecules using tetra - n - butyl ammonium bromide semi- clathrate hydrate // Japanese Journal of Applied Physics. 2003. 42: 129-131.
13. Shimada W., Takeya S., Oyama H., Kamaya Y., Ebinuma T., Uchida T., Nagao J., Narita H. Gas Separation method using tetra - n - butyl ammonium bromide semi- clathrate hydrate // Japanese Journal of Applied Physics. 2004. 43: 362-365.
14. Louis Schlapbach and Andreas Züttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications // Nature. Volume 414 — 15 November 2001 — P. 353-358.
15. Tohidi B., J. Yang, A. Chapoy, R. Anderson, m. Arjmandi. 2006, Int. Patent, WO2006/131738.
16. Дядин Ю.А. и др. Клатратообразование в системах вода — соли четвертичных аммониевых оснований. 1. Система вода — тетра-н-бутиламмоний бромистый // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. 1971. №2(1). — С. 7-14.

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В ЭМУЛЬСИЯХ ВОДА/ДЕКАН И ВОДА/НЕФТЬ

Стопорев А.С.^{1,2}, Манаков А.Ю.², Алтунина Л.К.³

(¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск;

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск;

³Институт химии нефти СО РАН, Томск)

STUDY OF GAS HYDRATES FORMATION IN WATER-IN-DECANE AND WATER-IN-OIL EMULSIONS

Stoporev A.S.^{1,2}, Manakov A.Yu.², Altunina L.K.³

(¹Novosibirsk State University, Novosibirsk; ²Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB

RAS, Novosibirsk; ³Institute of Petroleum Chemistry, Tomsk)

This work aims to study features of gas hydrate formation and decomposition from a dispersed water phase. The conditions of the hydrate formation/decomposition process in the methane — water-in-decane, methane — water-in-oil and in the modeling the associated gas mixture — water-in-oil systems using oil from different fields were investigated. The processes occurred during heating of the frozen samples of hydrate suspensions have been studied.

1. Введение. Клатратные (газовые) гидраты представляют собой большой класс клатратных соединений, в которых хозяйский каркас образован молекулами воды и содержит полиэдрические полости молекулярного размера. Известно большое число молекул, способных стабилизировать каркасы клатратных гидратов, причем (как это характерно для всех клатратных соединений) размер и форма этих гостевых молекул определяет, какой из возможных хозяйских каркасов будет реализовываться.

подавляющее большинство газовых гидратов, образующихся при давлениях близких к атмосферному, относится к одному из трех структурных типов: кубической структуре I (КС-I), кубической структуре II (КС-II) и гексагональной структуре III (ГС-III, в англоязычной литературе обычно используется термин «structure H»).

В 1986-1987 гг. Э.Д.Ершовым, В.А.Истоминим, Ю.П.Лебеденко, Е.М.Чувилиным и В.С.Якушевым было обнаружено, что в зависимости от текстуры (монокристаллический гидрат, агломерат лед-гидрат, пористый гидрат) образцы имели различную стабильность при одинаковых условиях хранения без возможности сублимации льда [1-3]. Обнаруженное поведение газовых гидратов было названо эффектом самоконсервации при отрицательных (по Цельсию) температурах. Эффект состоит в образовании изолирующей пленки льда при поверхностном разложении газовых гидратов с последующим резким замедлением процесса разложения вплоть до его практического прекращения в определенных условиях.

На сегодняшний день одной из актуальных проблем нефтедобычи и трубопроводного транспорта нефти является образование газогидратных пробок в скважинах и трубопроводах [4]. Особенно значим этот фактор при добыче нефти на шельфе и в районах с низкими среднегодовыми температурами. По зарубежным данным [5] затраты нефтяной и газовой промышленности США на борьбу с гидратообразованием составляют около 200 миллионов долларов в год. До начала 90-х годов прошлого века борьба с гидратообразованием как правило сводилась к закачке в аппаратуру и трубопроводы метанола либо гликолей [4, 6]. В последние годы все шире используются так называемые малодозовые (используются в ко-

личестве нескольких процентов от массы водной фазы) ингибиторы гидратообразования — кинетические и антиагломераты [7].

В системах добычи и транспортировки нефти образование гидратов, как правило, происходит в многофазных потоках нефть — попутный нефтяной газ — пластовый рассол (как вариант — морская вода), при этом составы всех участвующих в процессе фаз могут варьироваться весьма широко. Образование гидрата чаще всего происходит при реакции растворенного в нефти попутного нефтяного газа с эмульгированной в нефти водой [4, 5]. Именно здесь создаются оптимальные для протекания реакции гидратообразования условия — большая поверхность контакта нефть — вода и высокая концентрация газа в окружающей водные частицы нефти. Также известно, что некоторые содержащиеся в нефтях природные компоненты могут выступать в качестве кинетических ингибиторов гидратообразования (замедляют зародышеобразование гидратной фазы) и антиагломерирующих агентов (предотвращают слипание гидратных частиц между собой), конкурирующих со своими аналогами, применяемыми в нефтегазодобывающей промышленности [8]. Кроме того, значительный интерес представляют и недавно предложенные новые газогидратные технологии, непосредственно связанные с образованием гидратов из нефтяных эмульсий, устойчивостью суспензий гидрата в нефти и т.д. Так, например, запатентован метод совместной транспортировки нефти и попутного газа в газогидратной форме [9]. Вместе с тем, особенности гидратообразования в эмульсиях вода/нефть далеко нельзя считать изученными. Априорно можно выделить три основных момента, которые могут обуславливать особенности подобных систем: (1) возможное участие компонентов нефти в гидратообразовании, (2) влияние сорбирующихся на поверхности капель воды и гидратных частиц компонентов нефти на кинетические характеристики процессов образования и разложения гидратов и (3) влияние нефтяной матрицы на кинетические характеристики процессов образования и разложения гидратов (как, например, замедленная диффузия газа при разложении гидрата).

Образование газовых гидратов в эмульгированных системах рассмотрено в ряде работ [10, 11]. В качестве стартовой системы рассматривается эмульсия вода/нефть с диаметром водных капель порядка 50 мкм. В условиях, благоприятных для образования газовых гидратов (присутствие газа-гидратообразователя, T , P), поверхность водных капель быстро покрывается плёнкой гидрата ($v_{\text{роста}} \approx 0,3$ мм/с (тангенциальная скорость), толщина пленки 10-30 мкм). Дальнейший рост гидрата происходит «внутри» частицы и лимитируется диффузией газа через гидратную корку. Затем частицы гидрата слипаются друг с другом (особенно в присутствии свободной воды) и, при достижении агломератами определённых размеров, блокируют трубопровод. В ряде случаев такие пробки могут содержать всего 3% гидрата.

В системах с большим содержанием воды (>60 об. %) образование и разложение гидратов было сопряжено со значительной агломерацией частиц за счёт присутствия свободной воды [12]. А для систем с малым содержанием воды (20 об. % воды) авторами была построена математическая модель, хорошо описывающая кинетику образования гидратов из эмульсий, в основу которой заложено отсутствие взаимного влияния различных капель на нуклеацию гидрата [13].

В данной работе мы представляем наши первые экспериментальные данные, касающиеся образования гидрата метана из водных эмульсий и особенностей разложения гидратных суспензий.

2. Экспериментальная часть. Чистота использованных в работе газов (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) не ниже 99,98 %, состав газовой смеси: 69,6% метана, 21,6% этана, 8,8% пропана. Для ра-

боты использовалась дистиллированная вода, декан («х.ч.»), нефть-1 (лёгкая нефть, выбранная для сравнения) и другие виды нефтей (табл. 2.1). Для стабилизации эмульсий вода/декан и вода/нефть-1 использовали ПАВ SPAN-80.

Таблица 2.1

Нефти, используемые в эксперименте

Характеристика нефти	Верхнечённое месторождение (нефть-2)	Герасимовское месторождение (нефть-3)	Усинское месторождение (нефть-4)
Асфальтены, % мас.	0,1	2,2	9,9
Парафины, % мас.	2,3	5,1	1,1
Смолы, % мас.	19,7	5,1	31,1
$T_{\text{замерзания}}, ^\circ\text{C}$	-43	+6	—
Плотность, кг/м ³	858	863	965
Вязкость, мПа·с	19,3	25,1	7062,0

2.1. Исследование равновесной кривой гидрата в системах метан — эмульсия вода/нефть и смесь газов — эмульсия вода/нефть методом скачка давления. Принципиальная схема установки для исследования равновесной кривой гидрата методом скачка давления изображена на рис. 2.1. В типичном эксперименте в рабочий объём камеры помещали 1—2 капли водонефтяной эмульсии, промывали метаном (смесью газов), устанавливали начальное давление (5-80 бар) и термостатировали систему; образования гидрата отслеживали по снижению давления. Затем нагревали систему с заданной скоростью ($\approx 0,2$ гр/мин); разложение гидрата определяли по скачку давления.

2.2. Синтез образцов гидратов. Синтез образцов гидратов для исследований методами порошковой рентгеновской дифрактометрии и термовольюметрии осуществлялся в аппарате, схема которого приведена на рис. 2.2. В камеру загружали 20-30 мл водонефтяной эмульсии, подавали газ до определённого давления (60-80 бар) и термостатировали при $T=1^\circ\text{C}$. В ходе эксперимента регистрировали с записью на компьютер P, T и время. Об образовании гидрата судили по падению давления, измеряемого манометром. Эксперимент

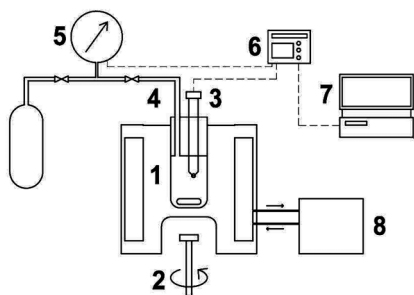


Рис. 2.1. Принципиальная схема установки:

- 1 — ячейка высокого давления,
- 2 — магнитная мешалка,
- 3 — термопара,
- 4 — система подачи газа,
- 5 — датчик давления,
- 6 — МИТ-8,03,
- 7 — ПК,
- 8 — термостат.

продолжался от одного дня до трёх недель. Перед тем как вытащить образец гидрата из аппарата высокого давления, его охлаждали до температуры 77 К.

2.3. Исследование газовых гидратов методом термовольюметрии. Принципиальная схема установки приведена на рис. 2.3. Кусок или небольшую порцию мелко растертой суспензии гидрата (0,3-0,5 г.) при температуре жидкого азота помещали в специально сконстру-

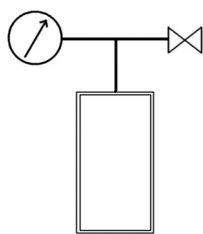


Рис. 2.2. Схематическое изображение аппарата для синтеза гидратов.

ированную ячейку 2, которую устанавливали в латунный держатель 1. Скорость нагрева составляла 3-4 К/мин. Газоотводную трубку 9 соединяли с системой, позволяющей собирать выделяющийся газ в калиброванной бюретке над насыщенным раствором соли (NaCl) в воде. По данным эксперимента строили зависимость $V(T)$ и определяли температуру разложения гидрата.

2.4. Исследование газовых гидратов методом порошковой рентгеновской дифракции. Дифрактометрические исследования выполнялись на 4-й станции СИ ускорителя ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН [14]. Рентгеновский эксперимент проводится по схеме Дебая-Шеррера с использованием коротковолнового синхротронного излучения ($\lambda = 0,3685 \text{ \AA}$).

Образец закаленного гидрата помещали в алюминиевую ячейку с двумя прикрытыми

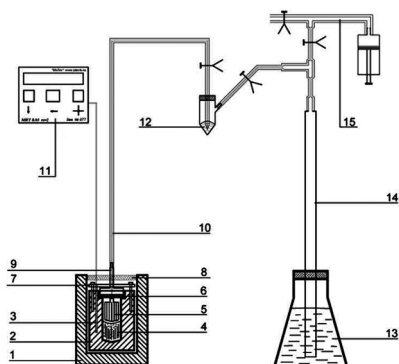


Рис. 2.3. Схема эксперимента: 1 — медный держатель, 2 — ячейка, 3 — хромель-алюмелевая термопара, 4 — образец, 5 — прижимающий конус, 6 — уплотнительное кольцо из фторопласта, 7 — крышка ячейки с притягивающими болтами, 8 — стеклоткань, 9 — газоотводная трубка, 10 — силиконовый капилляр, 11 — измеритель-регулятор температуры МИТ-8.03, 12 — ртуть, 13 — насыщенный раствор NaCl, 14 — калиброванная бюретка, 15 — система отсочки газа.

пеностом отверстиями — для входа первичного пучка и для выхода дифрагированного излучения. Ячейку нагревали со скоростью около 3 К/мин, начиная с температуры жидкого азота. Дифракционные картины были получены при различных температурах в интервале от 120 до 273 К. Каждая дифрактограмма накапливалась в течение 4 минут. При этом ей присваивалась температура, средняя для данного интервала.

2.5. Сканирующая электронная микроскопия. Образцы помещались на охлажденный до температуры жидкого азота металлический диск. Микрофотографии образцов были получены с использованием настольного сканирующего электронного микроскопа (TM-1000, Hitachi).

3. Результаты и обсуждение.

3.1. Равновесные условия образования гидратов из дисперсной фазы воды.

Равновесные условия образования гидрата метана из воды, эмульгированной в нефти, изучали методом скачка давления. Типичный вид экспериментальной кривой представлен на рис. 3.1. На кривой можно выделить стадии охлаждения системы (1), наработки гидрата метана (2) (определяли по падению давления при постоянной температуре) и нагрев систе-

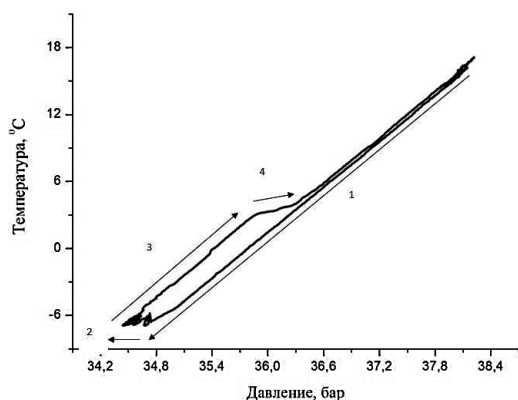


Рис. 3.1. Экспериментальная P, T зависимость.

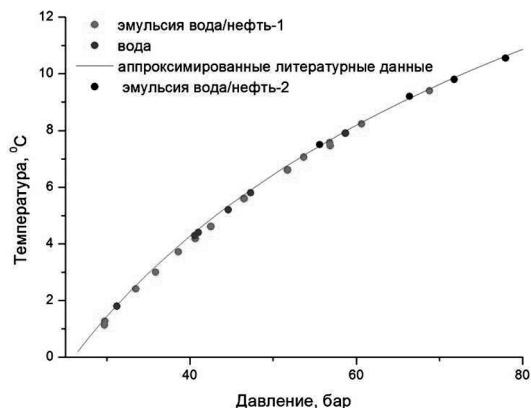


Рис. 3.2. Равновесные условия образования гидрата КС-I.

мыс заданной скоростью (3) ($\approx 0,2$ К/мин) с последующим разложением гидрата (фиксировали по резкому скачку давления (4)). В условиях герметичности системы в двухфазной области газ — жидкость зависимость T от P линейная, поэтому линия охлаждения совпадает с линией нагрева. T и P начала скачка давления (точка перегиба) — равновесные условия гидратообразования. Таким образом, были накоплены данные для эмульсий вода/нефть-1 и вода/нефть-2 (рис. 3.2). Также для контроля точности получили несколько точек для объёмной фазы воды. По результатам эксперимента, согласующимися с литературными данными, можно сказать, что в случае гидрата метана КС-I матрица, в которой распределены частицы гидрата, не влияет на равновесные условия гидратообразования, нефть является индифферентным компонентом.

Также были получены первые данные по равновесной кривой гидрата КС-II из смеси метан + этан + пропан для систем смесь газов—эмульсия вода/нефть и смесь газов—вода. Экспериментальные данные сравнивали с расчётной кривой гидратообразования (рис. 3.3). Расчёт производился с помощью программы HYDOFF, созданной под руководством профессора E.D. Sloan в Colorado school of mines, Golden, USA. Программа предсказывает равновесные условия гидратообразования с ошибкой до 1°C по температуре и до 10% по давлению. Несоответствие между полученными данными для гидратов, полученных из объёмной и дисперсной фазы воды, можно интерпретировать как влияние нефти на равновесные условия образования гидрата из смеси газов. Предположительно это кинетический эффект, связанный с сорбцией компонентов нефти на поверхности гидратных частиц, например, асфальтенов, парафиновых фракций. Теоретически можно подобрать условия эксперимента, в которых большая часть веществ десорбируется с поверхности гидратных частиц до момента разложения гидрата, но на практике этого пока что не удалось достичь. Возможен и другой вариант — замедленная диффузия тяжёлых компонентов газа. Другим объяснением несоответствия может быть включение какого-нибудь компонента нефти в полости каркаса КС-II, например, метилциклогексана.

3.2. Кинетические особенности гидратообразования. На рис. 3.4 приведена зависимость давления в системе от времени для эмульсии вода/декан. Падение давления идет за счёт двух процессов: растворение газа (метана) в декане и образование гидрата метана. Эмульсия вода/декан выбрана в качестве модельной, так как в ней заведомо отсутствуют компо-

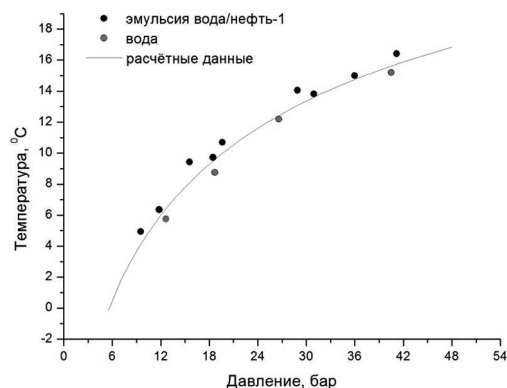


Рис. 3.3. Равновесные условия образования гидрата КС-II.

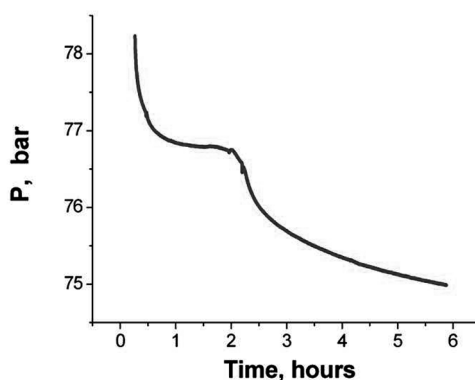


Рис. 3.4. Кинетическая кривая образования гидрата метана из эмульсии вода/декан.

ненты, оказывающие влияние на процесс гидратообразования, что удобно при дальнейшей последовательной детализации системы.

Такой вид кривой соответствует «классическим» представлениям об образовании газовых гидратов из эмульгированной воды (при больших концентрациях водной фазы). Здесь образование гидрата происходит с выраженным индукционным периодом после насыщения декана газом с последующим резким падением давления, что можно объяснить взаимодействием капель, то есть образование гидрата на одной капле инициирует его образование на многих соседних с ней каплях.

Рис. 3.5 иллюстрирует результаты первых успешных опытов по образованию гидратов из воды, диспергированной в тяжёлых нефтях. Разная скорость образования гидрата здесь предположительно связана с более высокой вязкостью нефти-3 по сравнению с нефтью-2 в условиях эксперимента, вязкость нефти-4 заведомо больше.

Во всех нефтях образование гидрата происходило постоянно без выраженного индукционного периода. Из экспериментов с различным количеством эмульсии в условиях избытка газа — гидратообразователя было показано, что если брать одну-две капли, то образование гидрата может и не произойти (произошло только в 3 из 8 опытов). В опытах с большим количеством эмульсии (в 20 раз) образование гидрата происходило каждый раз, из чего можно сделать вывод, что каждая капля воды выступает в качестве независимого микроактора. Также при таком поведении каплей вероятность зародышеобразования в каждой

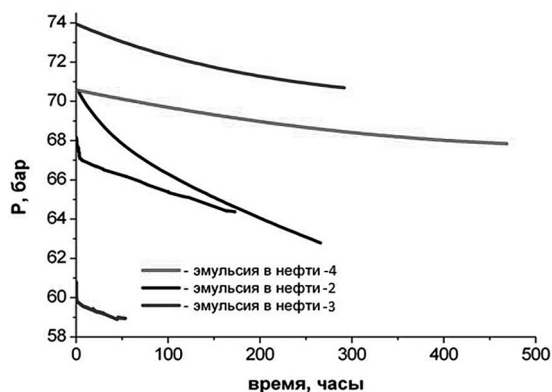


Рис. 3.5. Кинетические кривые образования гидратов метана из различных эмульсий.

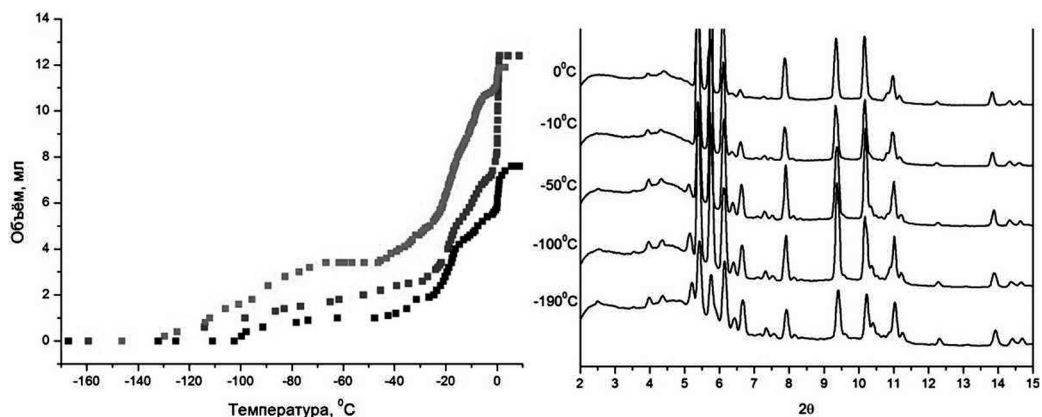


Рис. 3.6. Кривые газовыделения суспензии гидрат/нефть-1 (слева) и дифрактограммы этой системы при различных температурах (справа).

капле одинакова и нет причин появления индукционного периода, что подтверждается экспериментом.

Подобные выводы о независимости каждой водной капли были сделаны в работе [13] с использованием 20%-ой (по объёму) водонефтяной эмульсии. В нашем случае эмульсии более концентрированы (50/50 по массе), где капли соприкасаются друг с другом, что в случае эмульсии вода/декан приводит к их взаимному влиянию. Возможным объяснением этого явления может быть наличие на каплях воды «шубы» из сорбированных компонентов нефти, которая отвечает за структурно-механический фактор устойчивости эмульсии и препятствует непосредственному контакту водных капель (реализуется контакт вода—«шуба»—«шуба»—вода).

3.3. Исследование процессов, происходящих при разложении суспензий гидрата в нефти. В работе [15] авторами сообщалось, что явление самоконсервации можно наблюдать на частицах гидрата размером > 1 мм. В наших исследованиях размер водных капель не превышал 100 мкм. И при работе с гидратом метана, диспергированным в декане, самоконсервации не наблюдалось. Разложение происходило при температуре около -60°C (равновесная температура разложения гидрата метана -75°C). Это отклонение от равновесия объясняется неомогенностью температуры в ячейке.

В случае нефти-1 процесс разложения более сложен (рис. 3.6). Можно выделить основные стадии со следующей предположительной интерпретацией: разложение пересыщенно-

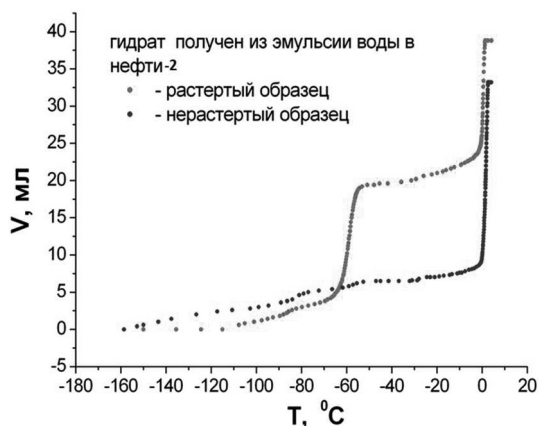


Рис. 3.7. Кривые газовыделения суспензии гидрат/нефть-2.

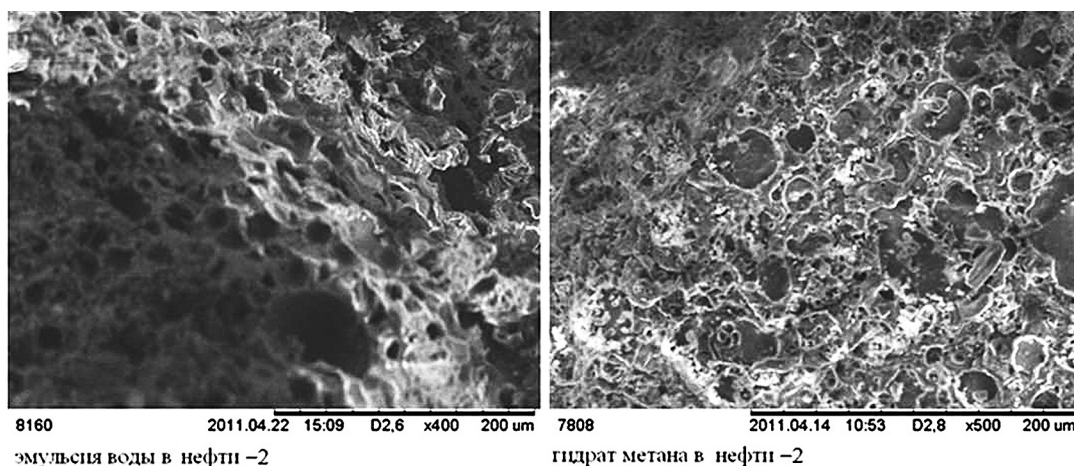


Рис. 3.8. Микрофотографии замороженной эмульсии вода/нефть-2 и суспензии гидрат/нефть-2.

го твёрдого раствора газа в нефти, разложение гидрата (начиная примерно с -30°C), заторможенное матрицей застеклованной нефти, разложение гидрата, законсервированного ледяной коркой (0°C) при таянии льда.

В случае суспензии гидрат/нефть-2 процесс разложения разбивается на ярко выраженные 2 стадии: разложение при равновесной температуре и при таянии льда. Для понимания процесса мы провели повторные опыты, но с нерастёртым образцом. В этом случае практически весь гидрат разлагался только при таянии льда (рис. 3.7), что, скорее всего, обусловлено разницей удельных поверхностей растертого и нерастертого образцов гидрата (скорее всего выход поверхности гидратной частицы на воздух приводит к исчезновению эффекта консервации, что в растёртом образце происходит в большем количестве центров, чем в нерастёртом). Для гидрата, полученного из эмульсии вода/нефть-2, были проведены микроскопические исследования. Максимальный размер частиц гидрата составляет около 50 мкм по сравнению с начальными 20 (рис. 3.8).

Что же касается разложения гидрата метана, диспергированного в нефти-4, то, по данным рентгеновской дифракции, в замороженном образце находятся следовые количества гидрата, которые частично сохраняются до 0°C

4. Выводы. В данной работе показано, что в случае взятой для исследований эмульсии на основе вязкой нефти-2, каждая водная капля ведёт себя как независимый микрореактор, а процесс самоконсервации гидрата метана происходит значительно эффективнее по сравнению с объёмной фазой гидрата. Процесс разложения охарактеризован методами рентгеновской дифракции и термовольюметрии.

Различные дисперсионные среды не оказывают влияния на равновесные условия образования гидрата метана КС-I и возможно влияют на них в случае гидрата КС-II, полученного из трёхкомпонентной газовой смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Якушев В.С. Экспериментальное изучение кинетики диссоциации гидрата метана при отрицательных температурах // ЭИ ВНИИ Газпрома. Сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. 1988. №4. — С. 11-14.
2. Ершов Э.Д., Лебедеко Ю.П., Чувилин Е.М., Истомин В.А., Якушев В.С. Особенности существования газовых гидратов в криолитозоне // ДАН СССР. 1991. Т. 321, №4. — С.788-791.

3. Istomin V.A., Yakushev V.S. Gas-hydrates self-preservation effect. Physics and Chemistry of Ice. — Sapporo: Hokkaido University Press, 1992. — P. 136-140.
4. E.D. Sloan. Hydrate engineering. Vol. 21, SPE H.L. Doherty series, Ed. by J.Ben Bloys, Richardson, Texas, 2000.
5. Amadeu K. Sum, Carolyn A. Koh, and E. Dendy Sloan. Clathrate Hydrates: From Laboratory Science to Engineering Practice // Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 7457-7465.
6. В.А. Истомин, В.Г. Квон. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. — М.: ООО “ИРЦ Газпром”, 2004.
7. Malcolm A. Kelland. History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors // Energy & Fuels, 2006, 20, 825-847.
8. Shuqiang Gao. Investigation of Interactions between Gas Hydrates and Several Other Flow Assurance Elements // Energy & Fuels, 2008, 22, 3150-3153.
9. Jon Steinar Gundmundsson // U.S. Patent, number: 5,941,096. 1999.
10. Sloan E. D., Koh C. A. Clathrate hydrates of natural gases, third edition. // CRC Press, Boca Rator — London — New-York, 2008.
11. Sloan E. D., Koh C. A., Sum A. K., Ballard A. L., Shoup G. J., McMullen N., Greek J. L., Palermo T. Hydrates: State of the Art Inside and Outside Flowlines. // SPE 118534+, 2009.
12. D. Greaves, et al. Hydrate formation from high water content-crude oil emulsions // Chemical Engineering Science, 2008, 63(18), 4570-4579.
13. D. Dalmazzone, N. Hamed, C. Dalmazzone, L. Rousseau. Application of high pressure DSC to the kinetics of formation of methane hydrate in water-in-oil emulsion // J. of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 85, 361-368.
14. Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A., Tolochko B.P., Sheromov M.A., Tsukanov V.M. New station at the 4th beamline of the VEPP-3 storage ring // Nucl. Instrum. Methods Phys Res. Sect. A. 2001. V. 470. — P. 80-83.
15. Takeya S., Uchida T., Nagao J., Ohmura R., Shimada W., Kamata Y., Ebinuma T., Narita H. Particle size effect of CH4 hydrate for self-preservation // Chem. Eng. Sci. 2005. V.60. — P. 1383-1387.

**ДИНАМИКА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЕ
ПРИ РАЗРАБОТКЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОВЫХ ЗАЛЕЖЕЙ
(НА ПРИМЕРЕ ЧАЯНДИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ)**

Тупысев М.К.

(Институт проблем нефти и газа РАН, Москва)

**DYNAMICS OF HYDRATE FORMATION IN THE WELL BOTTOM ZONE
DURING THE LOW-TEMPERATURE GAS DEPOSITS DEVELOPMENT
(ILLUSTRATED CHAYANDA FIELD)**

Tupysev M.K.

(Institute of Oil and Gas Problems, RAS, Moscow)

While the development of low-temperature gas deposits in case of presence in the reservoir of equilibrium pressure and temperature for hydrate formation in the initial period of development may not be the growth of hydrates in the well bottom zone because of the high salinity of the residual moisture. After a certain period of field development with decreasing salinity of the residual moisture from condensation of moisture occurs hydrate formation in the well bottom zone and lower productivity wells.

При рассмотрении геолого-промысловых материалов газовых месторождений, приуроченных к районам распространения вечномерзлых пород, отмечается наличие сравнитель-

но низких пластовых температур. Для оценки перспектив освоения таких месторождений определяют возможности гидратообразования как в продуктивных пластах самих месторождений, так и в призабойной зоне эксплуатационных скважин с целью нахождения приемлемых их технологических режимов.

Проведем такие исследования на примере Чайядинского месторождения Республики Саха (Якутия). Основным (по запасам) газовым объектом разработки данного месторождения является ботубинский горизонт Северного блока. Начальные параметры пластового газа по этому объекту разработки следующие: давление — 13,2 МПа, температура — 9°С. Средний состав пластового газа представлен в табл. 1.

Таблица 1

Средний состав пластового газа (% об.)

Метан	Этан	Пропан	Изобутан	Бутан	Пентаны+	CO ₂	N ₂	H ₂	He
85,174	4,446	1,563	0,173	0,414	0,461	0,109	7,131	0,09	0,439

Определяем равновесные условия гидратообразования для газа такого состава на основании известного «Руководства ...» [1]:

$$t_p = 18,47(1 + \lg P) - 17, \quad (1)$$

где t_p — равновесная температура гидратообразования (°С) при давлении P (МПа).

Для начальных условий рассматриваемого горизонта месторождения равновесная температура гидратообразования составляет 22,1°С. Таким образом, залежь изначально находится в области гидратообразования. Однако в процессе разведки месторождения проводилась пробная эксплуатация трех газовых объектов ботубинского горизонта в скважинах №№ 321-5, 321-01 и 321-20 в течение 334, 792 и 144 часов, соответственно, без видимых проблем с точки зрения наличия газогидратов в пласте или ухудшения фильтрационных параметров призабойной зоны по причине гидратообразования.

Попробуем разобраться в этом «феномене». Остаточная водонасыщенность коллекторов на основании исследования всего кернового материала составляет 20,4%, содержание солей (хлор-кальциевого типа) в подстилающих залежь пластовых водах составляет порядка 350 г/л. Остаточная вода обычно содержит больше солей, чем вода за пределами газонасыщенной части залежи. В нашем случае остаточная соленая вода выступает как ингибитор процесса гидратообразования в пласте, поэтому в залежи в начальной стадии нет газогидратов. На основании работы [2] можно оценить снижение равновесной температуры гидратообразования по концентрации нашего ингибитора гидратообразования, приравнивая его раствору CaCl₂. При его содержании в воде в количестве 350 г/л концентрация составляет 26%, а снижение равновесной температуры гидратообразования — около 20°С. Значит, в пластовых условиях равновесная температура гидратообразования находится в районе 2°С.

Для гидратообразования в пласте необходим источник пресной влаги, в качестве которого может служить конденсационная влага, выпадающая в призабойной зоне эксплуатационных скважин в результате изменения давления и температуры газа. Влагосодержание газа является функцией давления и температуры газа и определяется или по номограммам или расчетным путем с использованием в качестве первоисточника формулы Бюкачека. Эта формула с учетом установленного еще в работе [3] факта о том, что влагосодержание газа при контакте с гидратами ниже, чем при контакте с водой, а также с учетом аналитических выражений, полученных в работе [4], может быть представлена в следующих видах:

$$W_g = \frac{1}{P}(0,467 + 0,04t + 0,00016t^2 + 0,000056t^3 + 0,000000256t^4) + 0,0418 \exp(0,054t - 0,0002t^2), \quad (2)$$

$$W_z = \frac{1}{P}(0,12 + 0,042t + 0,0014t^2 + 0,0000075t^3) + 0,0418 \exp(0,054t - 0,0002t^2) \quad (3)$$

где W_g , W_z — влагосодержание газа при контакте с водой и гидратами, соответственно, г/м³; P — давление газа, МПа; t — температура газа, °С.

С учетом снижения температуры газа за счет дроссель-эффекта и для принятых депрессий на пласт 0÷1,4 МПа были проведены расчеты динамики влагосодержания газа ботубинского горизонта Северного блока Чайядинского месторождения по формулам (2) — (3), результаты которых представлены на рис. 1. На рисунке также показано изменение равновесной температуры гидратообразования (t_p) и забойной температуры (t).

Из графиков зависимости влагосодержания газа от депрессии на пласт видно, что по мере снижения забойного давления происходит уменьшение влагосодержания газа как при контакте газа с водой, так и с гидратами. Это говорит о том, что в случае гидратообразования в призабойной зоне есть условия для роста гидратонасыщенности. Линии зависимости влагосодержания газа от депрессии хорошо аппроксимируются линейными уравнениями с коэффициентами при депрессии, указывающими на темп выпадения влаги. Так, при контакте газа с гидратами этот коэффициент составляет 0,0196, а при контакте с водой — 0,0152, то есть темп выпадения конденсационной влаги очень низкий, из одной тысячи м³ пластового газа выпадает соответственно 19,6 и 15,2 г влаги при снижении забойного давления на 1 МПа. В нашем примере при наличии в пласте остаточной влаги с высокой минерализацией выпадающая при работе скважины конденсационная влага будет смешиваться с остаточной, частично выноситься на забой, постепенно опресняя остаточную влагу в призабойной зоне. По мере снижения минерализации влаги в призабойной зоне наступит момент, когда начнется процесс гидратообразования с ростом гидратонасыщенности, радиуса зоны гидратообразования и снижением продуктивности скважины до самозадавливания. В работе [5] исследована динамика гидратонасыщенности призабойной зоны (на примере Мессояхского месторождения) за счет конденсационной влаги, показано, что основное изменение этих параметров происходит на расстоянии до 0,5 м от забоя скважины.

Оценим срок безгидратной работы скважины в нашем примере, условно принимая, что для опреснения остаточной влаги в призабойной зоне до начала гидратообразования необходимо количество конденсационной влаги, равное объему пористого пространства призабойной зоны радиусом 0,5 м. При средних значениях пористости и мощности пласта 0,17 и 10 м, соответственно, этот объем конденсационной влаги составит 2,7 м³. Принимая депрессию на пласт 1 МПа и дебит скважины при такой депрессии 400 тыс.м³/сут., получаем, что скважина «в безгидратном режиме» в призабойной зоне может проработать 439 суток или 1,2 года. В случае «промывки» призабойной зоны фильтратом бурового раствора или другими «опреснителями» начальная соленость остаточной влаги может быть уменьшена, поэтому в процессе разработки такой залежи режим гидратообразования в призабойной зоне может наступить значительно раньше.

Таким образом, с учетом вышеизложенных доводов можно говорить о том, что при освоении низкотемпературных газовых залежей необходимы дополнительные исследования по определению:

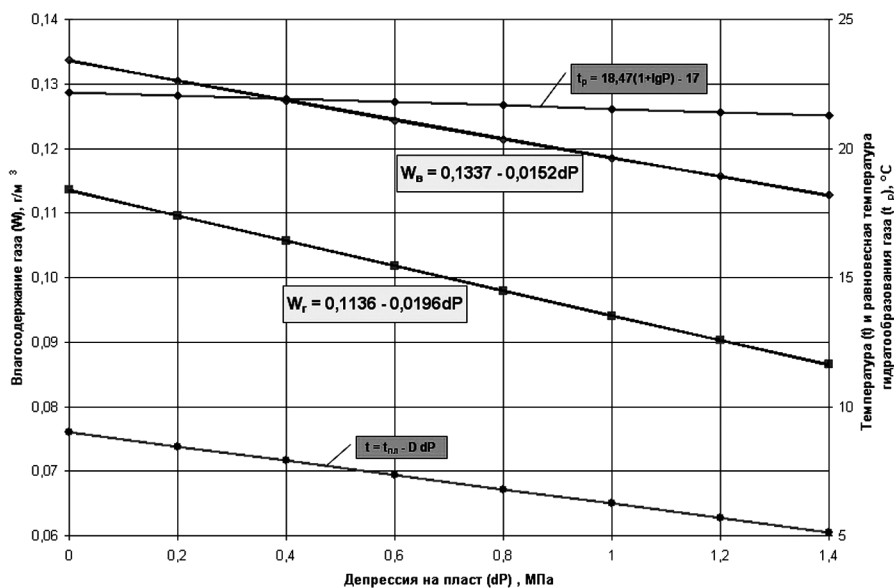


Рис. 1. Зависимость параметров газа на забое скважины от депрессии на пласт.

— динамики изменения влагосодержания газа в пласте в процессе фильтрации газа,
 — изменения солёности остаточной влаги за счёт ее смешения с конденсационной влагой и влияния этого процесса на равновесные условия гидратообразования.

Кратковременная безгидратная (в призабойной зоне) отработка скважин в процессе их исследования или опробования не может служить доказательством «безпроблемности» их эксплуатации на протяжении всего срока разработки месторождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гриценко А.И., Алиев З.С., Ермилов О.М., Ремизов В.В., Зотов Г.А. Руководство по исследованию скважин. — М.: Наука, 1995. — 523 с.
2. Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. — М.: Недра, 1985. — 232 с.
3. Стрижов И.Н., Ходанович И.Е. Добыча газа. — М.: Гостоптехиздат, 1946. — 376 с.
4. Гухман Л.М., Жигалов Г.А. Аналитический метод расчета влагосодержания природного газа // Газовое дело. 1972. №1. — С. 32-34.
5. Коротаев Ю.П., Зотов Г.А., Тупысев М.К. Решение задачи неизотермической фильтрации газа при образовании гидратов в призабойной зоне скважин. — М.: ВНИИЭгазпром. Сб. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. 1976. № 8. — С. 20-24.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРАТОВ МЕТАНА И ПРОПАНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОНДЕНСАТАХ ВОДНО-ГАЗОВОЙ СМЕСИ

*Файзуллин М.З., Виноградов А.В., Коверда В.П.
(Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург)*

OBTAINING OF METHANE AND PROPANE HYDRATES IN LOW-TEMPERATURE CONDENSATES OF WATER-GAS MIXTURES

*Faizullin M.Z., Vinogradov A.V., Koverda V.P.
(Institute of Thermal Physics, UrB RAS, Ekaterinburg)*

Low-temperature condensates of water-methane and water-propane mixtures have been investigated in the range 70—200 K. Amorphous samples have been obtained with deposition of molecular beams in vacuum on a substrate cooled with liquid nitrogen. The glass transition and crystallization temperatures of binary condensates have been determined by the change of their dielectric properties in heating. The heat effects of the transitions in a sample have been registered by the differential thermal analysis method. The crystallization of amorphous condensates in conditions of deep metastability leads to formation of gas hydrates. The avalanche-like nucleation of crystallization centers traps the gas molecules and does not lead to their displacement by the crystallization front movement. The possibility of obtaining of massive crystal hydrate samples with a high content of gas capable of steady burning has been shown.

Введение. Интерес к газовым гидратам обусловлен существованием огромных запасов углеводородного сырья на Земле в газогидратном виде, перспективностью его использования как источника топлива, возможностью хранения и транспортировки газа в газогидратном состоянии. Известные в настоящее время способы получения газовых гидратов связаны с использованием высоких давлений в лабораторном или технологическом оборудовании. Например, давление соответствующее условиям образования гидрата метана при температурах, близких 0°C, составляет десятки бар. Формирование кристаллогидрата в таких условиях требует длительного и интенсивного перемешивания водно-газовой смеси. Цель настоящей работы — изучение условий формирования кристаллогидрата в низкотемпературных аморфных слоях, полученных в вакууме при осаждении молекулярных пучков двухкомпонентных смесей вода—метан и вода—пропан, а также исследование стеклования и кристаллизации аморфных конденсатов.

Аморфные твердые (стеклообразные) слои низкомолекулярных веществ можно получить осаждением молекулярных пучков на охлажденную поверхность. При низких температурах аморфное состояние этих веществ стабилизируется высокой вязкостью и малой величиной стационарной частоты зародышеобразования кристаллической фазы [1]. Конденсацией молекулярных пучков на медную подложку, охлаждаемую жидким азотом, удается получить аморфные слои воды и простых молекулярных соединений [1-3], а также водных растворов органических жидкостей [4]. Скорости охлаждения в таких условиях достигают 10^5 - 10^7 К/с. Нагревание полученных конденсатов сопровождается их стеклованием (размягчением) и последующей спонтанной кристаллизацией, при которой определяющую роль при фазовом превращении играет гомогенное зародышеобразование. Кристаллизация водно-газовых аморфных конденсатов может приводить к образованию газовых гидратов [5-8]. Формированию гидрата способствует слабое химическое сродство гидратообразую-

шего вещества, а также размеры и формы его молекул, соответствующие геометрии полос-тей образующегося клатратного каркаса. К числу таких веществ относятся легкие углево-дороды метанового ряда.

Описание эксперимента и результаты измерений. Аморфные конденсаты водно-газовой смеси получали в вакуумном криостате осаждением молекулярных пучков на охлаждаемую жидким азотом медную подложку. Откачка паров азота из криостата позволяла понизить температуру подложки до 65 К. В камере криостата поддерживался вакуум не хуже 10^{-5} мм рт. ст. Скорость осаждения составляла ~ 200 мкм/ч. Молекулярные пучки компонентов од-новремененно поступали в зону распыления по отдельным паропроводам. Толщина осаж-денных образцов составляла 0.05–0.1 мм. Условия осаждения обеспечивали отвод теплоты конденсации при выбранной скорости осаждения. В опытах использовалась дважды дис-тиллированная вода. Чистота газообразного метана составляла 99.99, пропана — 99.80 мас-совых процентов. Температура образца измерялась медь-константановой термопарой с точностью не хуже 0.5 К.

Для наблюдения за образцом использовался емкостный датчик, который представлял собой пленочный конденсатор, изготовленный методом термического напыления. Обк-ладками конденсатора служили тонкие медные полоски (шириной 0.1 мм, высотой 1–3 мкм), нанесенные на диэлектрическую пластинку с поверхностью 20×20 мм, толщиной 0.5 мм. Датчик закреплялся на подложке и позволял определять температуры стеклования и кристаллизации по изменению диэлектрических свойств образца при нагревании. Метод исследования низкотемпературных аморфных конденсатов, основанный на измерении ди-электрических свойств при нагревании успешно зарекомендовал себя при изучении стек-лования воды и водных растворов органических жидкостей. Подробное описание методи-ки измерения и конструкции датчика приводится в работе [4]. Температура на поверхнос-ти датчика при конденсации двухкомпонентной смеси не превышала 70 К при ее значении на медной подложке 65 К. Время осаждения составляло 15–30 минут. В опытах проводили непрерывные измерения емкости датчика и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ об-разца, осажженного на поверхность конденсатора. По изменению диэлектрических свойств в режиме непрерывного нагревания со скоростью 0.05 К/с на частоте электрического поля 10 кГц судили о превращениях в образце. Тепловые эффекты, связанные с превращения-ми, регистрировались дифференциальной термопарой. Точность определения температур стеклования T_g и кристаллизации T_c составляла ± 1 К.

Состав двухкомпонентного конденсата при заданной температуре определялся после его извлечения из вакуумной камеры. Для этого образец помещался в U-образную стеклян-ную мензурку с пентаном, одно из колен которой было наглухо запаяно и заполнено жид-костью. При нагревании и плавлении образца выделившийся газ собирался в запаянном колене мензурки. Его объем определялся по повышению уровня пентана в открытом, бо-лее высоком колене. После определения объемов газа и воды, содержащихся в образце, оценивали его состав. Осаждение конденсатов при фиксированных расходах обоих компо-нентов позволяло получать образцы постоянного состава. Погрешность определения кон-центрации углеводорода в конденсате водно-газовой смеси не превышала 3%.

На рис. 1 показано изменение тангенса угла диэлектрических потерь при нагревании аморфного конденсата водно-метановой смеси. Для сравнения на рисунке приведена тем-пературная зависимость $\text{tg}\delta$ для конденсата чистой воды. Заметное возрастание $\text{tg}\delta$ для во-ды при температуре выше 135 К связано со структурной релаксацией в области стеклова-

ния, а резкое уменьшение показаний датчика при температуре 162 К обусловлено кристаллизацией осажденного образца. Значения температур стеклования и кристаллизации воды, полученные при скорости нагревания конденсатов 0.05 К/сек, находятся в хорошем согласии с данными дифференциально-термического анализа [9] и калориметрических исследований [10, 11]. Присутствие метана в образце приводит к понижению температуры стеклования на ~20 К, температуры кристаллизации на ~10 К по сравнению с их значениями для чистой воды. Штриховой участок I' температурной зависимости I соответствует повторному охлаждению и нагреванию образца после кристаллизации. Последующие циклы охлаждения-нагревания конденсата показывают воспроизводимость хода кривой I' . Нагревание образца выше 200 К приводило к его испарению в вакуумной камере. Кривой I на рисунке отвечает максимально возможное содержание метана в конденсате, который был получен при осаждении с наибольшим расходом метана без нарушения вакуума в криостате. Кристаллизация аморфных конденсатов в условиях сильной метастабильности приводит к образованию гидрата метана. Концентрация метана в закристаллизованном образце составляла 12-15 массовых процентов. Это означает, что единичный объем газового гидрата содержит 120-160 объемов газообразного метана. Осаждение конденсатов толщиной ~2 мм при скорости осаждения 1 мм/ч не приводило к изменению фазового состояния образца и не меняло характера поведения температурной зависимости $\text{tg}\delta$. Образцы гидрата метана такой толщины были способны к устойчивому горению после их извлечения из криостата.

На рис. 2 показано поведение температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь при нагревании аморфного конденсата водно-пропановой смеси. Здесь же приведены температурная зависимость разности емкости датчика с осажденным образцом и без него и показания дифференциальной термопары при нагревании конденсата. Температуры стеклования $T_g = 137$ К и кристаллизации $T_c = 166$ К низкотемпературных конденсатов двухкомпонентной смеси незначительно отличаются от их величин, найденных для чистой воды при выбранной скорости нагревания конденсатов. Превращениям в образце соответствует характерное поведение ДТА термограммы в области стеклования и при кри-

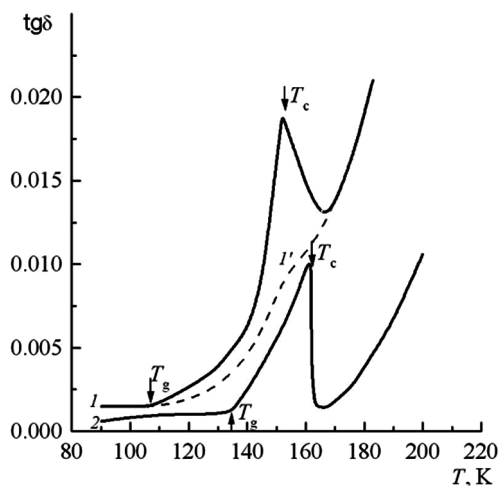


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь аморфного конденсата водно-метановой смеси (кривая I). Штриховой участок (I') температурной зависимости (I) соответствует повторному охлаждению и последующему нагреванию образца после кристаллизации. Кривая 2 — температурная зависимость $\text{tg}\delta$ для чистой воды.

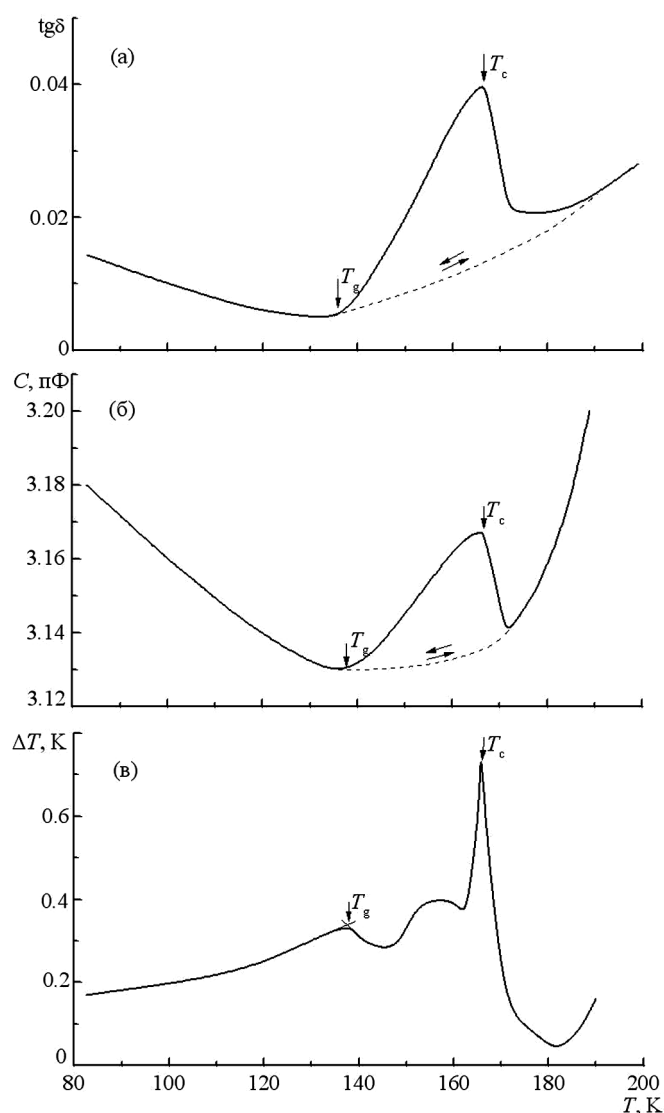


Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (а), емкости датчика (б) и показания дифференциальной термодпары (в) при нагревании аморфного конденсата водно-пропановой смеси со скоростью 0.05 К/с.

таллизации, которая сопровождалась резким выделением тепла. Температура пика тепло-выделения соответствует началу падения показаний емкостного датчика при кристаллизации. Положение пика, а также значение температуры стеклования не зависело от условий осаждения аморфного образца, а определялось только скоростью его нагревания. Штриховые участки температурных зависимостей $\text{tg}\delta$ и емкости датчика соответствуют повторно-му охлаждению и нагреванию образца после кристаллизации.

Как и в опытах с конденсатами водно-метановой смеси кристаллизация водно-пропановых конденсатов приводит к образованию газового гидрата. Концентрация пропана в закристаллизованном образце составляла 10-13 массовых процентов. Осаждение массив-

ных образцов при максимальных расходах газа не меняло характера показаний емкостного датчика и дифференциальной термопары при нагревании. Образцы гидрата пропана были способны к устойчивому горению. При атмосферном давлении сохранение гидрата пропана наблюдалось вплоть до температуры диссоциации. Образец, полученный при низкотемпературной конденсации молекулярных пучков, погружался в пентан при температуре ~150 К. При нагревании до температуры ~260 К наблюдалось разложение гидрата, которое сопровождалось интенсивным выделением газа.

Заключение. По изменению диэлектрических свойств аморфных слоев водно-метановой и водно-пропановой смесей, полученных низкотемпературным осаждением молекулярных пучков на охлажденную до 70 К поверхность, а также с использованием метода дифференциального термического анализа определены температуры стеклования и кристаллизации двухкомпонентных конденсатов. Присутствие метана в конденсатах приводит к понижению температуры стеклования на ~20 К, температуры кристаллизации на ~10 К по сравнению с их значениями для чистой воды. Температуры стеклования и кристаллизации низкотемпературных конденсатов водно-пропановой смеси незначительно отличаются от их величин для воды при выбранной скорости нагревания. Увеличение скорости нагревания приводило к смещению T_g и T_c в сторону высоких температур. Кристаллизация аморфных конденсатов водно-газовой смеси в условиях сильной метастабильности приводит к образованию кристаллогидратов. Лавинообразное зарождение центров кристаллизации захватывает молекулы газа и не приводит к их вытеснению движением фронта кристаллизации. Осаждением конденсатов толщиной ~2 мм при скоростях осаждения 1 мм/ч были получены образцы гидратов метана и пропана, способные к устойчивому горению.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-08-00382-а) и Программы совместных исследований УрО РАН и СО РАН (проект № 09-С-2-1007).

ЛИТЕРАТУРА

1. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. — М.: Наука, 1984. — 232 с.
2. Коверда В.П., Скрипов В.П., Богданов Н.М. // Кристаллография. 1974. Т. 19. №3. — С. 613-618.
3. Коверда В.П., Скоков В.Н., Файзуллин М.З., Богданов Н.М., Скрипов В.П. // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 2. С. 217—220.
4. Faizullin M.Z., Skokov V.N., Koverda V.P. // J. Non-Cryst. Solids. 2010. V. 356. № 23-24. — P. 1153-1157.
5. Bar-Nun A., Kleinfeld I., Kochavi E. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 11. — P. 7749-7754.
6. Mayer E., Hallbrucker A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. № 12. — P. 749-751.
7. Файзуллин М.З., Скоков В.Н., Коверда В.П. // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16. Спецвыпуск. — С. 765-770.
8. Файзуллин М.З., Решетников А.В., Коверда В.П. // Докл. РАН. 2010. Т. 433. № 5. — С. 622-624.
9. McMillan J.A., Los S.C. // Nature. 1965, V. 206, № 22. — P. 806-807.
10. Suga H., Seki S. // J. Non-Crystalline Solids. 1974, V. 16, № 2. — P. 171-194.
11. Hallbrucker A., Mayer E., Johari G.P. // J. Phys. Chem. 1989, V. 93, № 12. — P. 4986-4990.

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГАЗОГИДРАТНОГО СЛОЯ В ГОРИЗОНТАЛЬНОМ КАНАЛЕ

Шагапов В.Ш.¹, Мусакаев Н.Г.², Уразов Р.Р.³

¹Институт механики УНЦ РАН, Уфа; ²Тюменский филиал Института теоретической и прикладной механики им. С.А.Христиановича СО РАН, Тюмень;

³Филиал Уфимского государственного авиационного технического университета в г. Ишимбай)

NUMERICAL RESEARCH OF PROCESSES OF FORMATION AND DISSOCIATION OF THE GAS HYDRATE LAYER IN A HORIZONTAL CHANNEL

Shagapov V.Sh.¹, Musakaev N.G.², Urazov R.R.³

¹Institute of Mechanics of Ufa Branch RAS, Ufa; ²Tyumen Branch of Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS, Tyumen;

³Ufa state aviation technical university, branch in the city of Ishimbay)

The numerical research of the processes, occurring in the flow of natural gas in a horizontal pipeline, is carried out. The mode of gas transportation with constant pressure at the pipeline's inlet is considered. The effectiveness of use of methanol as the means of struggle against an already formed hydrate block at its minor thickness is shown. The supply of methanol at a large thickness of the hydrate block does not prevent the channel flow section from full overlapping.

Введение. Нормальная работа трубопроводов, транспортирующих влажный углеводородный газ, зачастую бывает осложнена образованием газовых гидратов в трубах [1-6]. Гидраты создают ряд проблем с точки зрения эксплуатации и безопасности в трубопроводах. Наличие влаги в газе и снижение температуры при движении газа в скважинах, системах сбора и подготовки создают условия для отложения гидратов на стенках труб и оборудования. В нефтегазодобывающей промышленности для предотвращения образования газовых гидратов техпроцессы реализуются в условиях, в которых гидраты нестабильны. Необходимо определить условия, способствующие образованию гидратов при течении природного газа и, соответственно, не допускать их возникновения. Это имеет большое значение, т.к. образование газовых гидратов способно создавать ряд проблем, включая полное блокирование трубопроводов и поверхностного оборудования. В этой связи, актуальными становятся исследования процессов образования или разложения газогидратных отложений, чтобы можно было исключить или снизить влияние склеротических процессов на нормальную эксплуатацию трубопровода.

Для образования газового гидрата необходимо выполнение двух условий [1, 7]. Во-первых, наличие природного газа, содержащего воду в жидком состоянии. Во-вторых, достаточно низкая температура и достаточно высокое давление газа. Поэтому для образования твердых отложений на внутренней стенке трубопровода необходимо, чтобы ее температура T_{σ} была ниже точки росы для влаги, содержащейся в газе. При заданном составе газа равновесная температура T_s совместного сосуществования твердого гидрата, газа и воды является функцией давления p . Если выполняется условие $T_{\sigma} \leq T_s(p)$, то на внутренней поверхности трубопровода будет происходить отложение газового гидрата.

Распространенным методом устранения гидратов является искусственное создание тер-

модинамической неустойчивости гидратной фазы — термодинамическое ингибирование. Оно осуществляется [1-4, 6, 8]:

- поддержанием температуры газового потока T выше температуры образования гидрата T_s при неизменном давлении;
- снижением давления в трубопроводе ниже уровня стабильности гидрата при неизменной температуре;
- удалением воды (обеспечивает наилучшую защиту от гидратообразования);
- закачкой ингибитора, например, метанола или моноэтиленгликоля.

Математическая модель. Влажный природный газ с заданным компонентным составом транспортируется в горизонтальном канале, на внутренних стенках которого образуются газовые гидраты. Введем следующие обозначения для трубы: L — длина рассматриваемого трубопровода, a_0 — внутренний радиус. Гидраты могут образовываться на внутренних стенках трубы радиально-симметричный слой отложений толщиной δ (рис.1); $a = a_0 - \delta$.

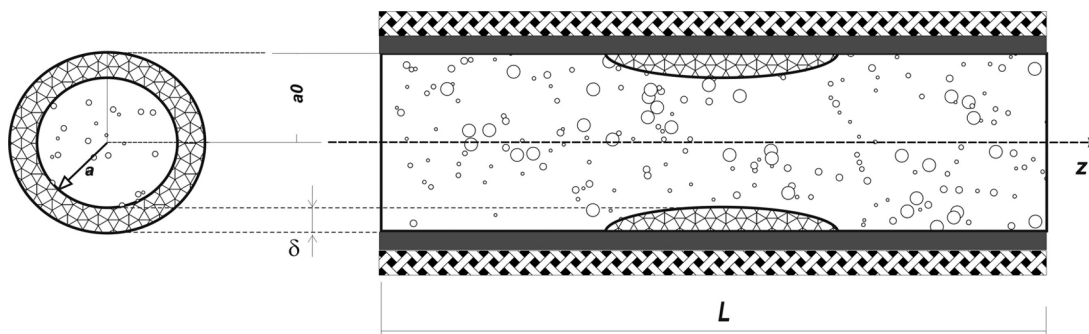


Рис. 1. Схема трубопровода, на внутренних стенках которого образуется слой газогидратных отложений. Поперечное и продольное сечение.

Для описания процессов, происходящих при течении природного газа в горизонтальном трубопроводе, примем следующие допущения: температура для каждого сечения канала одинакова для обеих фаз (газа и жидкости); фазовые переходы происходят в равновесном режиме; течение в горизонтальном канале квазиустановившееся; трубопровод ориентирован строго горизонтально, влиянием силы тяжести пренебрегается; газовый гидрат является клатратным соединением с фиксированным компонентным составом гидратообразующей смеси газов и воды; потери газа на образование гидратов пренебрежимо малы, поэтому его расход по длине трубы остается постоянным. Ось z направим по течению газа, ее начало совпадает с входным сечением трубопровода.

Математическая модель течения природного газа в трубопроводах с учетом отложений газовых гидратов на внутренних стенках канала представлена в нашей статье [9]. По сравнению с указанной моделью в этой работе учтены реальные свойства газа: уравнение состояния для газовой фазы принято в виде $p = Z_g \rho_g R_g T$. Для коэффициента сжимаемости Z_g используем уравнение Латонова-Гуревича [10]

$$Z_g = (0,17376 \ln \bar{T} + 0,73)^{\bar{p}} + 0,1\bar{p} \quad (\bar{T} = T/T_c, \bar{p} = p/p_c).$$

Здесь ρ_g — плотность газовой фазы, R_g — приведенная газовая постоянная, T_c и p_c — критические параметры.

Кроме того, в настоящей работе решена внешняя тепловая задача, связанная с прогре-

вом близлежащего слоя грунта в результате теплового взаимодействия трубопровода с окружающей породой.

Результаты расчетов. Рассмотрим изменение параметров газового потока в подземном трубопроводе с учетом изменения толщины газогидратных отложений на внутренних стенках канала.

При расчетах использовались следующие параметры: $L = 10$ км, $a_0 = 0,11$ м, начальная температура грунта $T_{G0} = 6^\circ\text{C}$, массовый расход газа $m_g = 0,7$ кг/с, входная температура газа $T_0 = 50^\circ\text{C}$, влагосодержание $k_{w0} = 3 \cdot 10^{-3}$. Примем, что давление на входе в трубопровод p_0 постоянно и равно 3,2 МПа.

На рис. 2-4 представлено распределение различных параметров газового потока по длине трубопровода. Из рис. 2 видно, что при $z = 2$ км температура потока T равна температуре гидратообразования T_s , т.е., начиная с этого участка и ниже по течению, могут образовываться на внутренних стенках трубопровода газовые гидраты.

За период в 30 суток проходное сечение в самом узком месте уменьшилось до 35% от первоначального (рис. 5). Из рис. 5 видно, что изменение профиля отложений характеризуется двумя особенностями: на левой кромке слоя твердых отложений гидраты разлагаются, а ниже по потоку происходит увеличение толщины отложений. Из-за сужения проходного сечения трубопровода со временем за пробкой снижается давление (рис. 3), что приводит из-за адиабатического расширения газа к снижению температуры за минимальным сечением. Это, в свою очередь, согласно результатам наших предыдущих работ [9, 11] интенсифицирует процесс образования газовых гидратов. Зона гидратообразования нестационарна и смещается вправо (рис. 4). Увеличение максимума на кривой влагосодержания может свидетельствовать об интенсификации склеротических и диссоционных процессов.

Объяснение причин возникновения указанных особенностей можно произвести с помощью рис. 6.

Из рис. 6 видно, что со временем из-за прогрева окружающих слоев грунта температура в трубопроводе перед слоем твердых отложений повышается. Это приводит к тому, что левая граница зоны гидратообразования смещается к устью трубопровода. Для гидратов, оставшихся левее этой зоны (слева от заштрихованной области), нарушается условие их существования $T_G \leq T_s(p)$. Данные гидраты диссоциируют, насыщая газовый поток дополни-

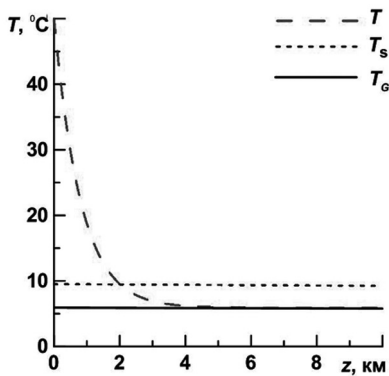


Рис. 2. Изменение в зависимости от координаты z температуры газа T , температуры гидратообразования T_s и температуры грунта T_G в начальный момент времени.

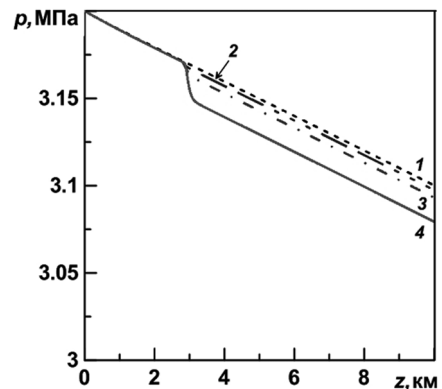


Рис. 3. Изменение по координате z давления в различные моменты времени. Линии 1, 2, 3 и 4 соответствуют $t = 0, 10, 20$ и 30 сут.

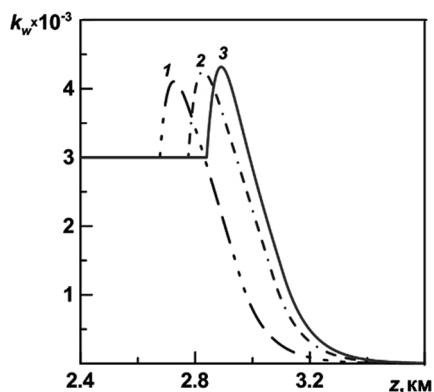


Рис. 4. Изменение в зависимости от координаты z влагосодержания в различные моменты времени. Линии 1, 2 и 3 соответствуют $t = 10, 20$ и 30 сут.

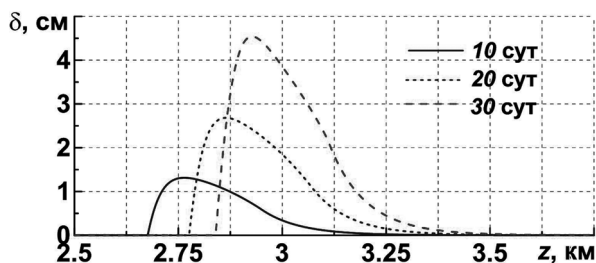


Рис. 5. Профили отложений газогидратов на внутренних стенках трубопровода.

тельной влагой. Влагосодержание k_w увеличивается с $3 \cdot 10^{-3}$ до $4.3 \cdot 10^{-3}$, рис. 6б. Правее сечения $z = z_s$, которое соответствует максимуму толщины отложений, условия существования газогидратов выполняются и на нижерасположенных участках образуются гидраты. При этом вода, содержащаяся в потоке, расходуется на их формирование, что и наблюдается на рис. 6б (заштрихованная область).

На рис. 7 и 8 представлены результаты расчетов изменения толщины отложений газогидратов с учетом действия ингибитора (метанола). При небольшой толщине газогидратных отложений подача в поток ингибитора является эффективным средством борьбы с образовавшимся слоем твердых отложений: в расчетах объем гидратных отложений за двое суток уменьшился более чем в 1,5 раза (рис. 7). Противоположный эффект от применения ингибиторов наблюдается в случае, когда отложения имеют значительную толщину (рис. 8). Так через 36 суток площадь проходного сечения составляет примерно одну десятую часть от первоначальной величины; при таком существенном сужении канала подача метанола с массовым расходом 250 кг/сут уже не препятствует перекрытию проходного сечения трубы.

Чтобы определиться с причиной такого эффекта, обратимся к рис. 9. Расход ингибитора в 250 кг/сут обеспечивает снижение температуры гидратообразования до -12°C и при текущих значениях температуры газа в области I способствует интенсивному разложению слоя гидратных отложений. Вода, в большом количестве высво-

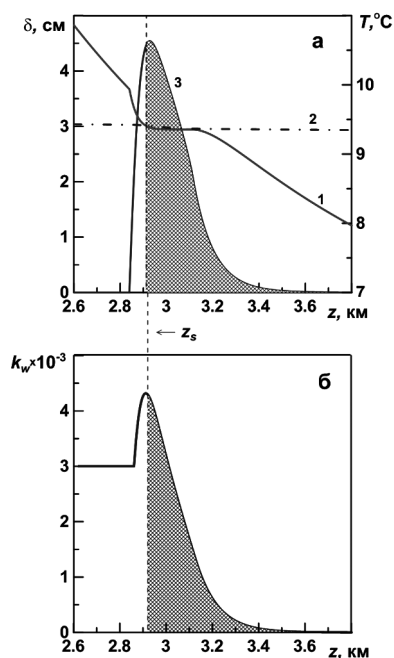


Рис. 6. Изменение толщины газогидратного слоя, температуры (а) и влагосодержания (б) в зависимости от координаты z . Линия 1 — температура газа, 2 — температура гидратообразования, 3 — толщина газогидратного слоя.

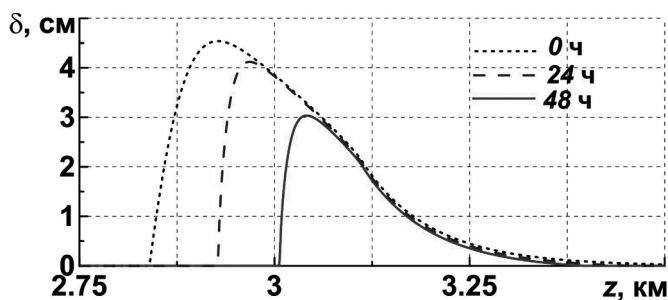


Рис. 7. Изменение по координате z толщины газогидратного слоя при инъекции в газовый поток метанола. Числа на линиях соответствуют времени с начала подачи в поток ингибитора. Слой твердых отложений образовался за 30 сут.

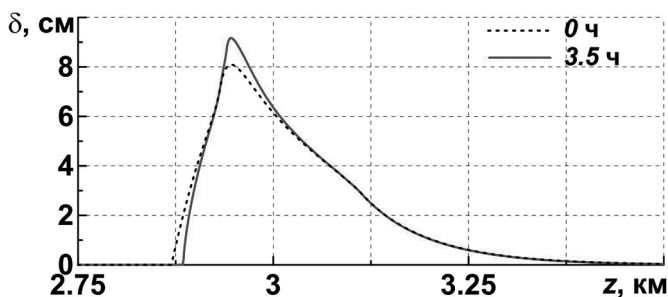


Рис. 8. Изменение профилей отложений газовых гидратов на внутренних стенках трубопровода при инъекции в газовый поток метанола. Числа на линиях соответствуют времени с начала подачи в поток ингибитора. Слой твердых отложений образовался за 36 сут.

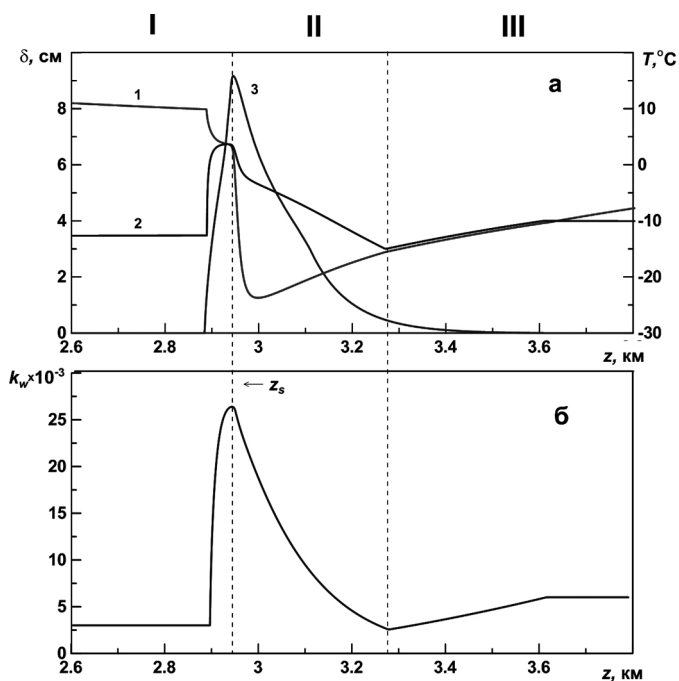


Рис. 9. Изменение толщины газогидратного слоя, температуры (а) и влагосодержания (б) в зависимости от координаты z . Линия 1 — температура газа, 2 — температура гидратообразования, 3 — толщина газогидратного слоя.

бождаясь при диссоциации гидратов (рис. 9б, область I), уменьшает концентрацию метанола, что приводит к повышению температуры гидратообразования. В результате в сечении $z = z_s$ (соответствует минимальному проходному сечению трубы) температуры газа и гидратообразования выравниваются. За правой границей области I происходит адиабатическое расширение газа и вследствие эффекта Джоуля-Томсона температура газа снижается и становится меньше температуры гидратообразования при текущих значениях давления и

концентрации метанола. Поэтому область II соответствует зоне гидратообразования и здесь будут образовываться гидраты. В сечении $z \approx 3$ км кривая 1 достигает своего минимума. Далее температура газа повышается вследствие теплообмена с грунтом и притока тепла, выделяющегося при образовании гидратов. Переход от области II к следующей области происходит в сечении, где кривые 1 и 2 вновь выравниваются. Поведение кривой влагосодержания свидетельствует о том, что в области III также происходит диссоциация гидратов.

Таким образом, основной причиной отрицательного результата применения метанола при значительном сужении проходного сечения является существенное снижение температуры газа за сужающейся частью трубопровода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макогон Ю.Ф., Саркисянц Г.А. Предупреждение образования гидратов при добыче и транспорте газа. — М.: Недра, 1966.
2. Бондарев Э.А., Габышева Л.Н., Каниболотский М.А. Моделирование образования гидратов при движении газа в трубах // Известия АН СССР. Механика жидкости и газа. 1982. №5. — С.105-109.
3. Бондарев Э.А., Васильев В.И., Воеводин А.Ф. и др. Термогидродинамика систем добычи и транспорта газа. — Новосибирск: Наука, 1988.
4. Sloan E.D. Natural Gas Clathrate Hydrates. — New York: Marcel Dekker, 1998.
5. Ахмед Т., МакКинни П.Д. Разработка перспективных месторождений. — М.: ООО «Премиум Инжиниринг», 2010.
6. Истомин В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. — М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004.
7. Гужов А.И., Титов В.Г., Медведев В.Ф., Васильев В.А. Сбор, транспорт и хранение природных углеводородных газов. — М.: Недра, 1978.
8. Брилл Дж.П., Мукерджи Х. Многофазный поток в скважинах. — М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2006.
9. Шагапов В.Ш., Мусакаев Н.Г., Уразов Р.Р. Математическая модель течения природного газа в трубопроводах с учетом диссоциации газогидратов // Инженерно-физический журнал. 2008. Т. 81, №2. — С. 271-279.
10. Гуревич Г.Р., Брусиловский А.И. Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств газоконденсатных смесей. — М.: Недра, 1984.
11. Шагапов В.Ш., Мусакаев Н.Г., Уразов Р.Р. Динамика образования гидратов при транспортировке природного газа // Теплофизика и аэромеханика. 2006. Т. 13, №2. — С. 295-302.

ЗАПАДНО-ТИХООКЕАНСКИЙ ГАЗОГИДРАТОНОСНЫЙ ПОЯС

Шакиров Р.Б., Обжиров А.И.

*(Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева
ДВО РАН, Владивосток)*

WESTERN PACIFIC GAS HYDRATE BELT

Shakirov R.B., Obzhirov A.I.

(V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok)

Western and eastern margins of Pacific Ocean presents numerous gas hydrate sites, distributed as Gas Hydrate Provinces (referred to the sea's title) which can be combined to Circum Pacific Gas Hydrate Belt. Gas (mainly methane) hydrates accumulation induced by various active geological features determined by geodynamic and tectonic type and seismic state's of Pacific and adjoining lithosphere plate's borders. Bering Sea, Okhotsk Sea, Japan Sea, East-China Sea, Sea of Vietnam,

Celebes and Sulu Seas and southward to New Zealand offshore presents Western Pacific Gas Hydrate Belt and exposed methane hydrates distribution in sediments. Hydroacoustic, seismics, coring were a prime methods applied to gashydrate searching and exploration. Methane hydrates was explored since 88-th (Okhotsk Sea). Gas hydrates supplying fluid within the thick Cenozoic sediment basins (up to 10 km thickness) are linked to multiple hydrocarbon accumulations: mainly oil and gas deposits, and gas (methane) hydrates — proved for the Bering, Okhotsk and Japan Seas. Submarine gas seepage usually accompanied by contrast seismic and acoustic anomalies in the sediments and water column (e.x. up to 700 gas «flares» prior to 2010 indicates gas hydrate fracture type accumulation in western Okhotsk Sea). High hydrocarbons were found as well, but methane is dominated everywhere. Methane sources discussed as mixture of thermogenic and biogenic origin. Gas hydrate occupies mainly 20-45% of pore volume. BSR was found globally, but this border means not gas hydrate stability zone only. Methane resources trapped in Western Pacific gas hydrates estimated based on latest investigations at least for $5 \cdot 10^{13}$ cubic meters.

Введение. Цель статьи — развитие геологического взгляда на распространение подводных гидратов метана. За последние 50 лет было проведено много морских исследований газогидратов научными и научно-производственными организациями нефтегазовой специализации [1; 19; 21; 14; 18]. В этих работах довольно глубоко изучены геофизические и геохимические особенности газогидратов, что позволило выполнить данную работу. Авторы принимали участие в открытии и исследовании подводных гидратов метана в Охотском и Японском морях на протяжении 20 лет. Многочисленные находки газогидратов (рис. 1) в схожих геологических обстановках диктуют необходимость районирования газогидратных скоплений. В Тихом океане газогидраты обнаружены в его краевых частях, зонах перехода континент-океан на глубинах от 300 (Охотское море) до 2000 метров (Мексиканский залив) и даже предполагаются на глубинах свыше 3000 метров (Берингово море). Зона стабильности газогидратов в тихоокеанских окраинах контролируется давлением и температурой и представляет собой широкую полосу на глубинах от 300 до 1500 метров. Прямыми методами, включая бурение, число находок газогидратных залежей увеличивается год от года. В то же время, хорошо известная граница BSR, которая должна маркировать подошву зоны стабильности газогидратов в осадочных отложениях, далеко не всегда является надежным поисковым признаком на этот новый вид каустобиолитов. В частности, бурение в рамках национальной газогидратной программы Индии показало, что большинство участков с BSR оказались ложными на газогидраты [12].

В некоторых районах, таких как Охотское и Японское моря BSR может отражать также зоны диагенеза и стратиграфические границы. Тем не менее моделирование геологической службой США зоны распространения газогидратов (рис. 2) в целом совпадает с фактическими обнаружениями этого полезного ископаемого. Тихий океан занимает около 1/3 поверхности Земли, охватывая площадь 179,7 миллионов кв. км. По этой причине любое широко распространенное в Тихом океане явление («огненное кольцо», сейсмичность зон субдукции, «Эль Ниньо» и многие другие) имеют значительное влияние на окружающую среду. Протягиваясь примерно на 15 500 км от Берингова моря до Южного океана западная часть Тихого океана представлена многочисленными морями от субарктических до тропических бассейнов с исключительно высокими значениями седиментации. Бассейны западно-окраинных морей сформированы на деструктивных океанической и континентальной типах коры: Берингово море, Охотское море, Японское море, Восточно-Китайское море, Южно-Китайское море, Коралловое море, Филиппинское море, Моря Сулу-Сулавеси, Тасманово море, акватория Новой Зеландии.

Гидраты метана, рассматриваемые в наши дни как один из альтернативных источников энергии будущего, изучаются в западной Пацифике с 80-х годов. Одним из первых обнаружений газогидратов сделано в Охотском море в 34 рейсе НИС «Морской Геофизик», руководитель экспедиции А.И.Обжиров). Газогидратоносный осадок был отобран гравитационным пробоотборником и зарегистрирован поток пузырей метана на глубине 700 м (северо-восточный склон о.Сахалин).

Так как расширение ареала распространение подводных газовых гидратов подтверждается прямыми методами год от года, а сами гидраты метана являются наиболее емкой формой накопления природного газа (160 куб. см метана в 1 куб. см гидрата), то это соединение вполне справедливо будет отнести к новой разновидности горючих полезных ископаемых. Нефтегазовый подход к районированию ресурсного потенциала позволяет объединить отдельные перспективные районы в провинции, провинции в пояса, если в целом они представляют протяженные области. Западная и восточная окраины Тихого океана характеризуются распространением множества газогидратоносных районов (рис. 1). Данные районы объединяются в провинции, как правило, соответствующие окраинным морям и могут быть представлены газогидратоносными Западнотихоокеанским и Восточнотихоокеанским поясами. Данные пояса объединяются в единый Тихоокеанский газогидратоносный пояс с «замком» в Беринговоморской газогидратоносной провинции.

Западная часть Тихого океана почти на всем протяжении контролируется зонами субдукции (за исключением антарктического и австралийского блоков). Для зон поддвига океанических плит под континентальные характерно развитие мощных осадочных бассейнов (до 10 км) результирующих в перспективные углеводородоносные провинции. Несколько сотен вулcano-магматических очагов вдоль активных континентальных окраин обуславливают также проработку осадочных отложений глубинным флюидно-тепловым потоком. Газовые гидраты обнаруживаются, как правило, на больших глубинах, чем нефтегазовые залежи, однако нельзя отрицать преемственную связь между ними в зонах проницаемости. Гидраты метана в осадках обычно заполняют поровое пространство, формируют линзы, прослойки, реже массивные тела, что зависит от тектонически обусловленной трещинова-

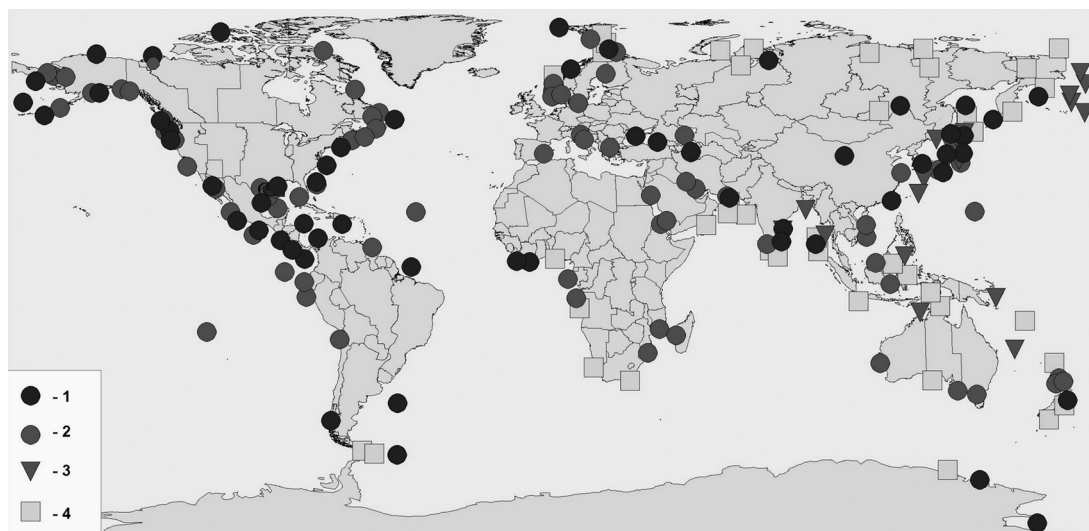


Рис. 1. Распространение газогидратов в Мировом океане: 1 — установленные; 2 — гидратоносные осадки; 3 — предполагаемые (по геологическим и геохимическим критериям); 4 — потенциальные (главным образом по BSR термобарическим и газовым признакам).

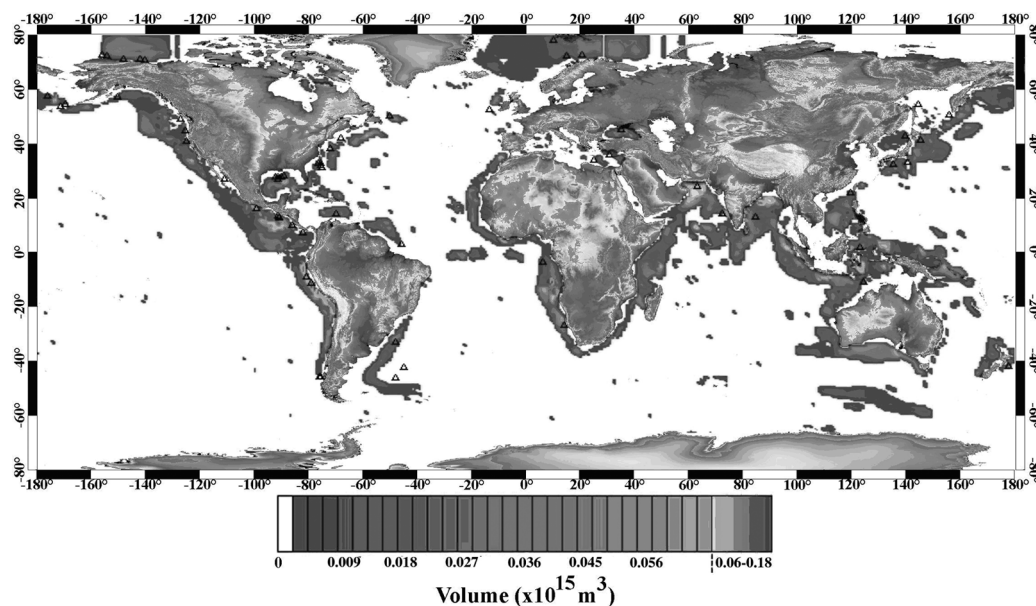


Рис. 2. Моделированное распространение подводных газовых гидратов [10].

тости. Большинство скоплений газовых гидратов обнаружено в четвертичных осадках представленных пелитами, алевропелитами с различными долями песка. Газогидраты также существуют в интервале 200-500 метров ниже поверхности дна и соответственно чаще всего ожидаются в неогеновых отложениях.

Результаты и обсуждение. Берингово море. Рассматривая окраинные моря западной части Тихого океана от бореальных районов до южных широт, выявлено, что основные газогидратоносные провинции могут быть названы соответственно морям, которые объединяясь, представляют Западно-Тихоокеанский газогидратоносный пояс. Беринговская потенциально газогидратоносная провинция является самым северным звеном и, несмотря на то, что прямых находок газогидратов в нем сделано не было, является высоко перспективным районом. Глубокие бассейны Алеутский и Бауэр с отметками 3600-3900 м характеризуются распространением нескольких тысяч сейсмических аномалий типа VAMP и других газоносных структур, которые могут содержать до $2 \cdot 10^7$ куб. метров метана [18]. Термобарические условия здесь более чем подходящие для формирования газогидратов, поэтому организация комплексной поисковой экспедиций является одним из самых актуальных мероприятий в этом бассейне.

Один из наиболее перспективных в газогидратном отношении районов находится во второй по величине акватории Тихого океана — Охотском море. Здесь существует два района, где газогидраты установлены прямыми методами: склон о.Парамушир и северо-восточный склон о.Сахалин. Наиболее хорошо разведано последнее газогидратное скопление (проекты КОМЕХ I-II; СНАОС; SSGH 2007-2012). Площадь данного скопления составляет до 7000 кв. км (рис. 4). С каждой новой экспедицией эта площадь увеличивается вдоль склона и его подножия на глубинах 700-1500 метров. Гидраты метана подняты гравитационными и гидростатическими пробоотборниками в нескольких десятках структур занимающих площади 3-6 км в диаметре. Часто поднимались массивные агрегаты гидратов метана структуры I — содержание метана в газе достигает 99,9 %. Газогидраты и вмещающие осадки достаточно хорошо изучены, результаты этих работ представлены в многочислен-

ных отчетах и публикациях (Geomar Reports 1998-2004; CHAOS Reports 2003, 2004, 2006; SSGH Reports 2007-2010). Гидроакустической съемкой и газогеохимическим опробованием закартировано более 300 одиночных потоков пузырей метана из донных отложений в водную толщу, суммарный поток метана достигает около 13-15 тыс. тонн в год. Потоки метана концентрируются отдельными площадями и в течение года мигрируют по площади. Очевидно, нефтегазоносный шельф, вплотную примыкающий к скоплению газогидратов, является одним из источников метана скапливающегося в структурных неоднородностях осадков в виде приповерхностных газогидратов. Проводниками первого порядка для природных газов являются глубинные разломные зоны субмеридианального простирания. На о. Сахалин они представлены часто листрическими сбросами наклоненными в сторону материка со значительной сдвиговой составляющей. Газогидраты подняты чаще всего с интервалов 0,2-3 метра ниже дна. В случае массивного тела или слоя газогидрата, пробоотборник откалывает только 30-35 см (рис. 4) и не проходит дальше. Обнаруженные в ряде мест обломки углей не исключает также вклад угленосной толщи в поставку метана в верхнюю часть разреза. Осадочный покров с северо-восточной части острова достигает 5 км (рис. 4). То есть тип скоплений газогидратов здесь в первую очередь структурный, а литологический и стратиграфический контроль имеют подчиненное значение. К 2005 году нами были оценены следующие параметры: распределение газогеохимических аномалий (концентрации метана до 1200 нмоль/л); новейшие обнаружения гидратов метана; распределение плотности потенциальной генерации углеводородов $10-20 \cdot 10^6$ т/км² [4]; стратиграфия и литология осадков; подходящие глубины 400-1500 м и температура придонного слоя воды +2°C, распространение BSR, тепловой поток [12]; неотектоника [5; 6; 7] позволили нам сделать прогноз распространения газовых гидратов на северо-восточном склоне о.Сахалин. Последующие экспедиции подтвердили правильность выводов: в период 2008-2010 газогидраты бы-

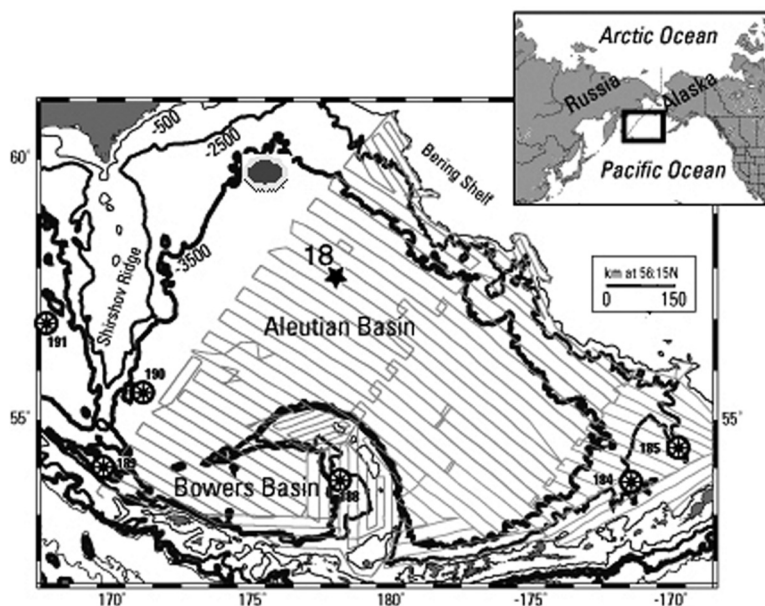


Рис. 3. Берингоморская потенциально газогидратоносная провинция. Батиметрические контуры даны в метрах, темная линия маркирует глубину 3500 м. Звездочкой обозначен пример локализации структур VAMP. Звездочки в кружке — ближайшие места бурения (DSDP) leg 19. Линии профилей представляют примерно 24000 км цифровых одноканальных записей геологической службы США [17]. ● — участок эмиссии метана из угленосных отложений (ТОИ ДВО РАН).

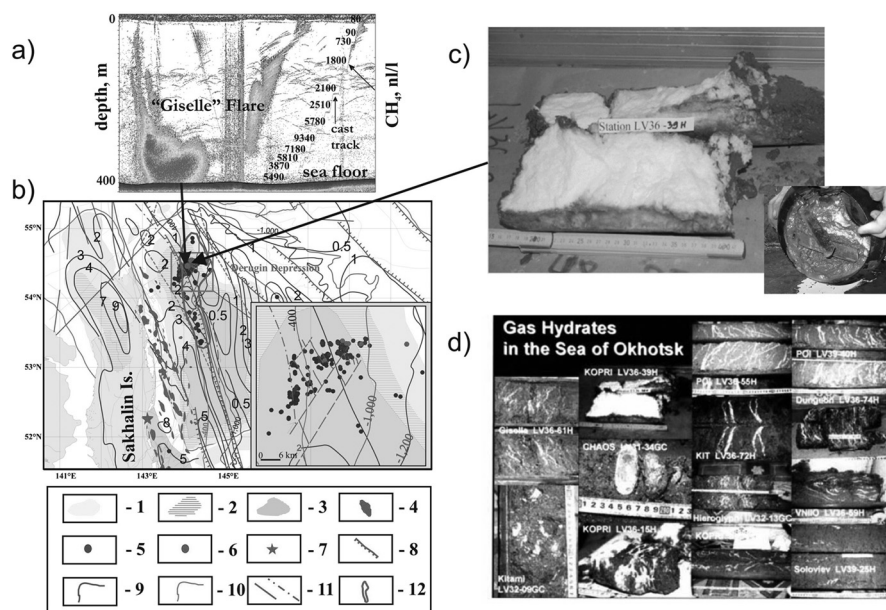


Рис. 4. Газогидратосный северо-восточный склон о. Сахалин. Условные обозначения: 1, 2, 3 — плотность потенциала генерации углеводородов; 4 — нефтегазовые залежи; 5 — выходы метана на дне; 6 — места обнаружения газогидратов; 7 — грязевые вулканы; 8 — рифтовые зоны; 9 — изопахиты; 10 — изобаты; 11 — тектонические разломы; 12 — граница газогидратной провинции 2004-2010.

ли обнаружены на южном продолжении склона, расширив границы скопления до 7000 км. кв. Дополнительно к этому на южном фланге установлен факт развития микрогазогидратного цемента в тонкозернистых осадках. Основываясь на этих данных начальные ресурсы метана в газогидратах Охотской газогидратоносной провинции составляют $2 \cdot 10^{12}$ куб. метров. Для сравнения общемировые запасы природного газа оцениваются в $187 \cdot 10^{12}$ куб. метров [10]. Метан, формирующий здесь газовые гидраты, представлен смесью термогенной и биогенной компонент, значения $\delta C^{13}-CH_4$ $-31,7 \div -77,5$ ‰ PDB.

Существование значительных залежей газогидратов в акваториях Японии и Кореи является также установленным фактом и обе страны активно развивают соответствующие программы по разведке этих ресурсов. Отметим, что Япония еще к 2005 году планировала полупромышленный запуск газодобычи из месторождения в трог Нанкаи, а Индия к 2010 году, однако разработка подводных газогидратов оказалась очень сложным предприятием.

В Японском море гидраты метана обнаружены, главным образом, вокруг островов Хонсю и Хоккайдо. Залёжь с массивными агрегатами газогидратов обнаружена в Японском море около префектуры Ниигата у подножия острова Садо в 2004 году [14]. Здесь в скважине METI-Sado (2004) также ясно показана эволюция термогенного метана $\delta C^{13}-CH_4$ -32 ‰ PDB с горизонта 2000 м до газовой смеси со значительной примесью микробияльного метана $\delta C^{13}-CH_4$ -60 ‰ PDB на горизонте 500 метров [14].

Хорошо известна газогидратная провинция на тихоокеанской стороне Японских островов, контролируемая зоной субдукции. Здесь в акреционной призме сосредоточены ресурсы метана эквивалентные 14 года внутренних потребностей Японии [22], и здесь начаты работы по добыче гидратного метана. В этом скоплении гидраты метана в основном заполняют поровое пространство преимущественно песчаных отложений, то есть литологический

контроль преобладает. Здесь также проведено бурение ODP (Leg 190). По этим данным, несмотря на то, что образцов гидратов поднято не было, непрямыми методами присутствие газогидратов установлено для интервала 100–500 метров ниже дна. Температура керна в забое 4–6°C ниже чем норма, и отрицательная аномалия хлорности (517 ммоль на горизонте BSR, 420 метров ниже дна) указывают на наличие газогидратов на склоне (скважины 1176 and 1178). Общие ресурсы газогидратного метана вокруг Японских островов оцениваются в 10^{12} – 10^{13} куб. метров [22].

В восточной акватории Южной Кореи газогидраты были подняты поршневым пробоотборником (KIGAM, 2007). Бурение проведено в экспедициях на спец. научных судах в бассейне Уллеунг (Ulleung Basin) как часть Корейской Национальной программы. В ходе этих работ были подняты массивные образцы метаногидратов (рис. 5).

К югу от Японо-Корейских вод распространение газогидратов изучено гораздо слабее, чем в северных акваториях, но в южных водах также известны многочисленные признаки газогидратов и некоторые образцы были все же подняты [16]. Необходимо отметить, что некоторые акватории являются неперспективными в газогидратном отношении, но представляют значительные запасы нефти и газа. Таким районом является бассейн Желтого моря с глубинами не превышающими 160 м. Морская геологическая служба Гуанчжоу закартировала многочисленные перспективные на нефть и газ структуры в северной части моря. Суммарные запасы нефти и газа оцениваются здесь в 2,0–2,8 триллионов тонн [23].

В ряде районов газогидраты не изучены прямыми методами, но газогидратный потенциал оценен сейсмическим профилированием и сопутствующими методиками. Так южная акватория Тайваня поле стабильности газовых гидратов находится в интервале 300–600 метров и ассоциируется с тремя осадочными комплексами Q1–Q2–Q3, объем потенциально гидратоносных отложений при этом составляет 18062 куб. метров [8]. Дополнительно был оценен объем порового пространства, необходимого для формирования газогидратов, и который составил 8308 куб. метров в перспективной зоне. С учетом доказанной нефтегазоносности Тайваня (миоцен) и гидратоносности северной части Южно-Китайского моря, эти исследования следует принять во внимание при подсчете начальных ресурсов газогидратного метана.

Не менее 27 крупных потенциально гидратоносных структур первого порядка, таких как осадочные бассейны, выполняющие прогибы и трог закартировано в водах юго-восточной Азии [24]. Глубина погружения этих структур варьирует от 400 метров (море Сулу) до 3130 метров (трог Талауд, бассейн Банда), составляя в среднем 2300 метров. Глубины моря над этими структурами варьируют от 1590 м (бассейн Бали) до 10500 (трог Минданао), составляя в среднем 4550 метров. Для температур придонного слоя воды +5°C, гидраты на

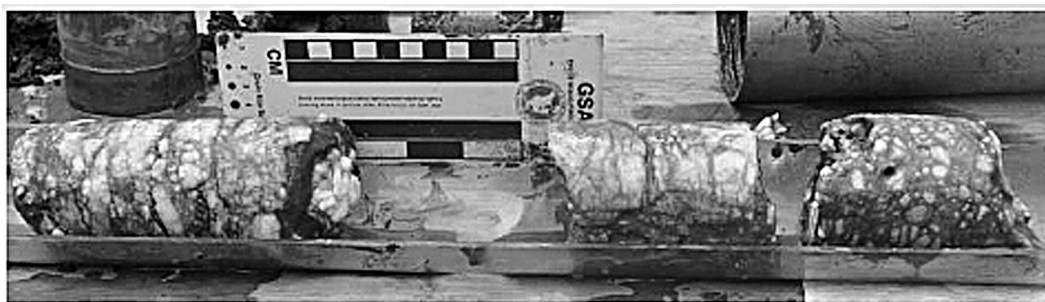


Рис. 5. Газогидрат поднятый при бурении в бассейне Уллеунг [8].

морском дне этих бассейнов могут быть нестабильны в интервале глубин 800-1700 метров. Поэтому значительная площадь этих структур является потенциально гидратоносной.

В Восточно-Китайском море осадки с признаками газогидратов обнаружены у склона острова Кюсю [22].

В Южно-Китайском море газогидраты установлены в его северной части [25]. Здесь также были получены доказательства наличия газогидратов при бурении в интервале 170-230 метров ниже поверхности дна.

Наиболее южно газогидратная провинция доказана отбором образцов газогидратов в бассейне Хикураги [16]. Здесь гидратоносны преимущественно песчаные отложения.

Выводы. Вполне резонно объединить участки распространения газогидратов в газогидратные провинции, и в конечном итоге, в газогидратоносные пояса. Совершенно определенно выделяется Западно-Тихоокеанский газогидратоносный пояс (рис. 6), протягивающийся вдоль активной окраины. При этом Восточно-Тихоокеанский газогидратоносный пояс, не рассмотренный в данной работе, принадлежит в целом пассивной окраине. Объединение западного и восточного сегментов представляет Тихоокеанский газогидратоносный пояс (рис. 6). В целом, источниками образующего газогидраты метана, по всем предположениям, являются нефтегазоносные и углегазоносные толщи Тихоокеанского подвижного пояса, подробно рассмотренные в [3].

В общем, распространение газогидратов в осадочном разрезе носит приповерхностный характер, генезисно они связаны с органическим веществом и продуктами дегазации ископаемых углеводородных залежей. Места их обнаружения чаще всего совпадают с зонами проницаемости активных разломов, часто мест их пересечений. Наиболее перспективны скопления массивных газогидратов, которые тяготеют к этим местам.

Подводные газогидраты являются самым высокозалегающим видом морских горючих

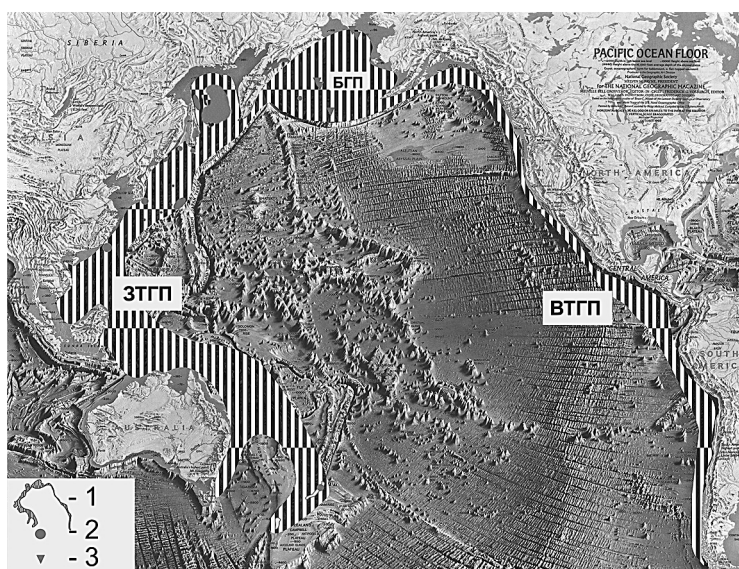


Рис. 6. Тихоокеанский газогидратоносный пояс. ЗТГП — Западно-Тихоокеанский газогидратоносный пояс; ВТГП — Восточно-Тихоокеанский газогидратоносный пояс; БГП — Берингоморская газогидратная провинция. Условные обозначения: 1 — Тихоокеанский газогидратоносный пояс; 2 — предполагаемые газогидратные районы (примеры); 3 — потенциальные газогидратоносные участки (примеры).

полезных ископаемых. Например, в Японском море, тела газогидратов выходят на морское дно, а в Охотском море попадают в горизонт 0,5 метра ниже дна.

Гидратообразующий метан представляет полигенную смесь главным образом термогенного газа, и микробимальной компоненты. В отдельных районах принимает участие углемаморфогенный газ, а также глубинный флюид.

Газовые гидраты в рассеянном состоянии занимают до 45% объема порового пространства.

Граница BSR далеко не всегда свидетельствует о наличии газогидратов.

Начальные ресурсы метана, исходя из приведенных в литературе оценок и с коррективой на фактические обнаружения газогидратов в Западно-Тихоокеанском газогидратоносном поясе, составляют $5-7 \cdot 10^{13}$ куб. метров.

К сожалению, программы глубокого бурения не охватывают даже половины газогидратных провинций, без чего невозможно более объективно оценивать газогидратный потенциал. Международная база природных газовых ресурсов IEO Reference поэтому до сих не включает ресурсы газогидратного метана в свои отчеты. В заключение отметим, что только Российская Федерация, возможно имеющая наибольший газогидратный потенциал, не имеет долговременной государственной программы исследования морских газогидратов.

Работа выполнена при поддержке грантов ДВО РАН (№ 10-III-B-07-191 и 09-III-A-07-324), гранта Президиума РАН (№ 09-I-III7-10); ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (№ 02.740.11.0022), гранта НП «Глобальная Энергия» МГ-2010/04/6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А. Субмаринные газовые гидраты. — Л., ВНИИОкеангеология. 1994. — 86 с.
2. Грецкая Е.В. Исходный нефтегазоматеринский потенциал органического вещества осадков (на примере впадин Охотского моря). — Владивосток, 1990. — 111 с.
3. Нефтегазоносность и угленосность Тихоокеанского подвижного пояса и Тихого океана. Объяснительная записка к карте нефтегазоносности и угленосности Тихоокеанского подвижного пояса и Тихого океана. — Москва, НИЛЗарубежгеология, 1978. — 230 с.
4. Справочник по нефтяным и газовым месторождениям зарубежных стран. Кн. 1, 2 / Под. ред. И.В. Высоцкого. — М. Недра, 1976.
5. Харахинов В.В. Тектоника Охотоморской нефтегазоносной провинции: Дисс. ... д-ра геол. - минерал. наук. Оха-на-Сахалине, 1998. — 77 с.
6. Baranov BV, Karp BYa and Wong HK. Areas of gas seepage. GEOMAR Report 82 INESSA. RV Professor Gagarinsky, Cruise 22. Kiel, 1999. — P. 45-52.
7. Богданов Н.А., Хаин В.Е. Объяснительная записка к тектонической карте Охотоморского региона. Институт литосферы внутренних и окраинных морей РАН, Москва, 2000.
8. Chi Wu-Cheng, Reed DL and Tsai Chin-Chin. Gas Hydrate Stability Zone in Offshore Southern Taiwan. Terr. Atmos. Ocean. Sci., 2006. Vol. 17, No. 4. — P. 829-843.
9. Chun J.-Hwa, Ryu Byong-Jae, Lee Sung-Rock. Korea Gas Hydrate R&D Program. Report of the PETRAD-CCOP-PETROVIETNAM-VASI Workshop on Gashydrates. 1-3 March 2011. HaLong, Viet Nam. — 44 p.
10. IEO2010 Reference case. Chapter 3. Natural Gas. 2010. — P. 41-60.
11. Klauda J.B. Gas Hydrates: Natural Energy Source and Storage for CO₂ and Hydrogen. University of Maryland. 2011. <http://terpconnect.umd.edu/~jbklauda/research/projects.html>.
12. Lall M.V. Overview of gas hydrate explorations Program in India. PETRAD-CCOP-PETROVIETNAM-VASI Workshop on Gashydrates. 1-3 March 2011. HaLong, Viet Nam. — P. 28-29.
13. Ludmann T and Wong HK. Characteristics of gas hydrate occurrences associated with mud diapirism and gas escape structures in the northwestern Sea of Okhotsk. Marine Geology, 201. 2003. — P. 269-286.
14. Matsumoto, R. (2001): Methane hydrates. Academic Press, University of Tokyo, Tokyo, Japan. doi:10.1006/rwos.2001.0042. — P. 1745-1756.
15. Max, M.D. (ed) (2000): Natural gas hydrate in oceanic and permafrost environments. Kluwer Academic Publishers. P.O. Box 332, 3300 AH Dordrecht, the Netherlands. — 410 p.

16. Pecher I.A., Fohrmann M. Natural Gas Hydrates as an Energy Resource and New Developments in Gas Hydrate Exploration. PETRAD-CCOP-PETROVIETNAM-VASI Workshop on Gashydrates. 1-3 March 2011. HaLong, Viet Nam. — 44 p.
17. Proceedings of the Ocean Drilling Program. Volume 190. Initial Reports Deformation and Fluid Flow Processes in the Nankai Trough Accretionary Prism. Covering Leg 190 of the cruises of the Drilling Vessel JOIDES Resolution. Sites 1173-1178. 2000. — P. 25-32.
18. Scholl D., Barth G., Childs J., and Gibbons H. Bering Sea likely rich in hydrates. Vol. 12, No. 3. Week of January 21, 2007. Reported by Bailey A. <http://www.petroleumnews.com/pntruncate/286678373.shtml>.
19. Sloan E.D., Dendy J.E., Koh C. Clathrate hydrates of natural gases. New York. Basel. 2007. — 856 p.
20. Smith E.M. Clathrate to Production. 2010. <http://chiefio.wordpress.com/2010/11/30/clathrate-to-production>.
21. Suess, E., Torres, M.E., Bohrmann, G., Collier, R.W., Greinert, J., Linke, P., Rehder, G., Trehu, A., Wallmann, K., Winckler, G. and Zuleger, E. (1999): Gas hydrate destabilization: enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin. Earth and Planetary Science Letters, 170, 1-15.
22. Tanahashi M. Present status of Japanese methane gas hydrate research and development program. PETRAD-CCOP-PETROVIETNAM-VASI Workshop on Gashydrates. 1-3 March 2011. HaLong, Viet Nam. — 44 p.
23. Wang Xiaoxue. Oil/Gas Accumulative Structures Discovered in the Yellow Sea. China Chemical Reporter Publish. March 26, 2001. China National Chemical Information Center. 2009.
24. Wilde P., Quinby-Hunt M.S. Methane clathrate outgassing and anoxic expansion in South-East Asian deeps due to global warming. Environmental Monitoring and Assessment. 1997. v. 44. — p. 149-153.
25. Wu N., Yang Sh., Zhang H., Su Zh., Zhang K., Mordis G.J. Gas Hydrate System in Northern South China Sea and Numerical Investigation of Gas Production Strategy in Shenhu Area. PETRAD-CCOP-PETROVIETNAM-VASI Workshop on Gashydrates. 1-3 March 2011. HaLong, Viet Nam. — 44 p.

ОБРАЗОВАНИЕ, ДИССОЦИАЦИЯ ГИДРАТОВ ПРОПАНА В «СУХОЙ ВОДЕ» ПО ДАННЫМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

*Шаламов В.В., Поденко Л.С., Молокитина Н.С.
(Институт криосферы Земли СО РАН, Тюмень)*

FORMATION AND DISSOCIATION OF PROPANE HYDRATES IN THE «DRY WATER» ACCORDING TO DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS DATA

*Shalamov V.V., Podenko L.S., Molokitina N.S.
(Institute of Earth Cryosphere, SB RAS, Tyumen)*

The parameters of the phase equilibrium of propane hydrates obtained from the «dry water» were determined using differential thermal analysis and *PT* measurements. It was found that the presence of hydrophobic aerosil don't effect on the parameters of the phase equilibrium of propane hydrates. For the first time, phase equilibrium diagram for system «supercooled water—gas hydrate—gas» was obtained using direct *PT* measurements of equilibrium parameters. Enthalpy of dissociation of propane hydrates into supercooled water and gas for hydrates obtained from «dry water», was estimated from the experimental data.

Введение. Диссоциация микрочастиц газовых гидратов при отрицательных температурах может приводить к появлению в газогидратной системе метастабильной переохлажденной воды [1, 2]. В последнее время предложен ряд теоретических механизмов для объяснения эффекта самоконсервации газовых гидратов основанных на образовании промежуточной переохлажденной (метастабильной) воды при диссоциации газовых гидратов в области отрицательных температур [3]. Для анализа процессов образования переохлажденной воды при диссоциации гидратов необходимы данные о параметрах равновесия переохлажденная вода—гидрат—газ. Эти данные можно получить экспериментальным путем в том

случае, если характерное время установления фазового равновесия в системе будет превышать характерное время «жизни» метастабильного состояния переохлажденной воды. Известно, что в микрокапельных системах переохлажденная вода может оставаться в метастабильном состоянии десятки часов [4]. Это открывает возможность определения параметров равновесия переохлажденная вода—гидрат—газ с использованием таких систем. Так на основании визуальных наблюдений факта образования переохлажденной воды при разложении газовых гидратов, получены экспериментальные данные для кривой метастабильного равновесия переохлажденная вода—гидрат—газ для ансамбля малых (100-1000 мкм), не контактирующих друг с другом газогидратных частиц [2, 5]. В настоящее время отсутствуют данные по прямому определению равновесных PT параметров для системы переохлажденная вода—гидрат—газ в условиях установившегося равновесия. Для решения этой задачи мы использовали «сухую воду».

«Сухая вода» — это сыпучий порошок, состоящий из капель воды стабилизированных гидрофобными наночастицами [6]. Содержание жидкой воды в ней может достигать 97 весовых процентов.

Недавно было показано, что «сухая вода» резко увеличивает скорость гидратообразования и степень превращения воды в гидрат по сравнению с объемной водой или молотым льдом [7, 8]. Это обстоятельство может быть использовано при разработке технологий утилизации парниковых газов [8], технологий транспортирования и хранения природного газа в форме гидратов [9-11].

Благодаря тому, что вода в микрокаплях «сухой воды» может оставаться в метастабильном переохлажденном состоянии достаточное время для ее регистрации [12], «сухая вода» является удобной модельной системой для изучения метастабильных состояний дисперсных газогидратных систем в области отрицательных температур.

Нами с помощью PT измерений исследованы параметры термодинамического равновесия пропан гидратных систем в области положительных и отрицательных температур, полученных на основе «сухой воды», включая систему переохлажденная вода—гидрат пропана—пропан.

Материалы и методы. PT измерения выполнены на специальной установке, состоящей из реактора в виде стеклянной пробирки диаметром 10 мм и длиной 200 мм к которой подсоединен цифровой манометр и система напуска газа. Засыпка «сухой воды» по высоте пробирки не превышала 20 мм, в центре образца размещалась термопара, пробирка с образцом помещалась в термостат, позволяющий программировать изменение температуры рабочей жидкости (среды). Для измерения температуры среды устанавливалась вторая термопара на уровне образца и расстоянии 30 мм от него. Обе термопары, а также цифровой манометр подключались к системе регистрации, состоящей из аналого-цифрового преобразователя и компьютера. Установка позволяет получать термограммы дифференциального термического анализа (ДТА) — зависимость разницы между температурой образца и температурой среды (ΔT) от температуры среды при линейном изменении температуры среды.

«Сухая вода» готовилась с использованием гидрофобного аэросила R 202 по ранее описанной методике [12].

Для получения гидратов пропана использовалась процедура циклирования температуры в диапазоне $(-20^{\circ}\text{C})-(1^{\circ}\text{C})-(-20^{\circ}\text{C})$. Эта процедура позволяет сократить время получения гидрата благодаря сокращению индукционного времени гидратообразования. Для получения гидратов порошок «сухой воды» засыпался в реактор при комнатной температуре, после этого его температуру понижали с заданной скоростью до -20°C (при этой температуре вся жидкая вода, содержащаяся в дисперсии «сухая вода» переходит в лед [12]). При темпе-

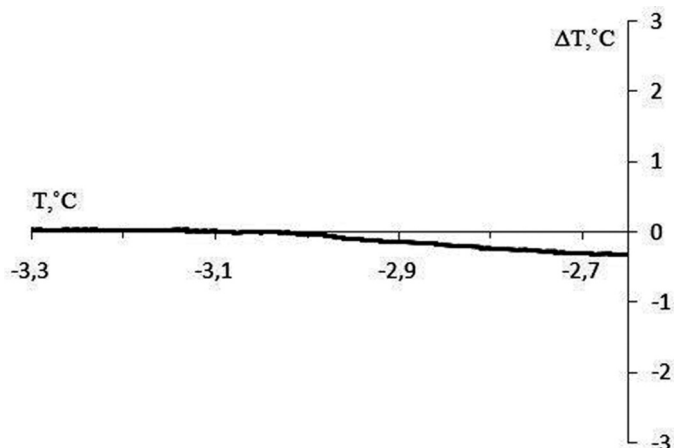


Рис. 1. Термограмма ДТА (режим нагрева) гидрата пропана полученного из «сухой воды». Скорость нагрева $0,1^\circ\text{C}/\text{мин}$, давление газа $0,085\text{ МПа}$. Точка T_T — начальная температура разложения гидратов.

ратуре -10°C на термограмме ДТА фиксировался пик кристаллизации льда. Далее откачивали из реактора воздух и напускали пропан. Давление газа в реакторе устанавливали выше давления гидратообразования. После этого перекрывали вентиль подачи пропана и реактор медленно с заданной скоростью (порядка $0,5^\circ\text{C}$ в мин.) нагревали до температуры 1°C . Затем реактор охлаждали с указанной скоростью. Процедуру изменения температуры $(-20^\circ\text{C})-(1^\circ\text{C})-(-20^\circ\text{C})$ повторяли несколько раз.

Для измерения параметров термодинамического равновесия газогидратных систем использованы следующие процедуры.

Процедура 1 основана на регистрации в режиме нагрева факта разложения газовых гидратов на основании отклонения термограммы от базисной линии при пересечении равновесной кривой (см. рис. 1). В этом случае равновесные параметры определялись следующим образом: в реакторе содержащем газогидратную систему устанавливалось давление выше давления гидратообразования после чего доступ газа в реактор перекрывали и образец медленно нагревали с постоянной скоростью. С помощью термограммы ДТА фиксировали отклонение термограммы от базисной линии, обусловленное поглощением тепла при разложении газовых гидратов. Давление (P_T) и температура (T_T), при которых фиксировались первые признаки этого отклонения, принимались за равновесные параметры.

Процедура 2 основана на прямом измерении равновесных параметров. Она заключалась в следующем: в реакторе, содержащем газогидратную систему, устанавливалось давление выше давления гидратообразования после чего доступ газа в реактор перекрывали и обра-

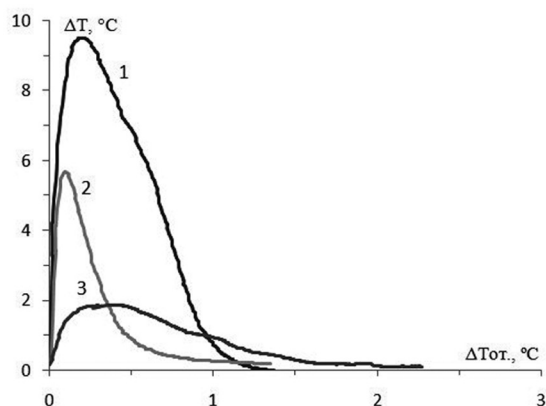


Рис. 2. Зависимость разницы между температурой образца и температурой среды (ΔT) от $\Delta T_{\text{от}}$ в режиме охлаждения сухой воды. $\Delta T_{\text{от}}$ — разница между температурой начала кристаллизации льда и текущей температурой образца. Скорость охлаждения $0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. 1 — пик кристаллизации льда для исходного образца в атмосфере воздуха, 2 — пик кристаллизации льда после одного цикла заморзания — оттаивания, давление пропана в интервале $0,24-0,3\text{ МПа}$, 3 — пик кристаллизации льда после двух циклов заморзания — оттаивания, давление пропана в интервале $0,24-0,3\text{ МПа}$.

зец медленно нагревали с постоянной скоростью. Также как и при реализации процедуры 1 определялось значение T_r . Нагревание образца прекращали при температуре $T_{и} = T_r + 1$. При температуре $T_{и}$ реактор с образцом выдерживали время достаточное для установления равновесных значений давления и температуры. Специально проведенные измерения кинетики изменения давления в реакторе показали, что это время составляет ~ 5 часов. На основании полученных таким образом значений давления и температуры строились кривые равновесия (см. рис. 2).

Процедура 3 основана на регистрации факта разложения газовых гидратов на основании измерений температуры образца при пересечении равновесной кривой в режиме уменьшения давления. В этом случае равновесные параметры определялись следующим образом: в реакторе, содержащем газогидратную систему, устанавливалось давление выше давления гидратообразования и задавалась определенная температура (T_p). После этого давление в реакторе медленно понижали. Скорость падения давления регулировалась таким образом, чтобы не вызывать уменьшения температуры в реакторе. О разложении газовых гидратов судили по отклонению температуры образца от значения T_p . Давление, при котором фиксировались первые признаки этого отклонения, принимали за давление диссоциации гидратов (P_p) при заданной температуре T_p .

Результаты и обсуждение. При проведении процедуры циклирования температуры в режиме охлаждения образца «сухой воды» на термограммах ДТА зафиксирован экзотермический пик при температуре $\sim -10^\circ\text{C}$. При этом отсутствовало падение давления в реакторе, обусловленное образованием гидратов. На основании этого можно заключить, что указанный экзотермический пик обусловлен замерзанием не перешедшей в гидрат метастабильной переохлажденной воды.

В режиме нагрева образца вблизи 0°C фиксировалось уменьшение давления в реакторе, связанное с образованием гидратов. При повторном проведении температурного цикла амплитуда пика кристаллизации воды на термограмме ДТА уменьшилась по сравнению с

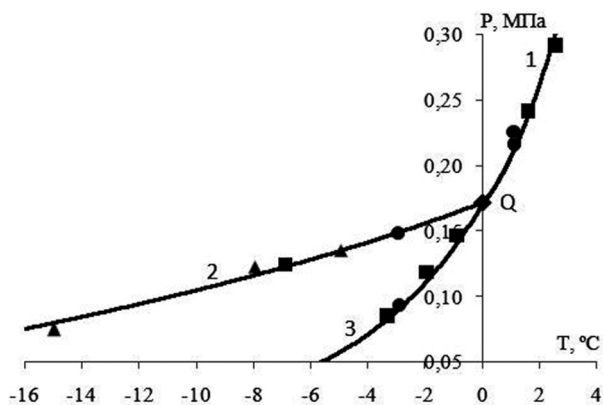


Рис. 3. Диаграмма фазового состояния системы пропан — «сухая вода». 1 — кривая равновесия жидкая вода—гидрат—газ, 2 — кривая равновесия лед—гидрат—газ, 3 — кривая равновесия переохлажденная вода—гидрат—газ. Квадратными маркерами обозначены экспериментальные значения равновесных параметров полученных с помощью процедуры (1) — сканирование температуры, круглыми маркерами экспериментальные значения полученных с помощью процедуры (2) — прямые измерения в условиях равновесия, треугольными маркерами экспериментальные значения полученных с помощью процедуры (3) — сканирование давления газа. Q — квадрупольная точка.

исходным пиком (см. рис. 2), в результате того, что часть жидкой воды перешла в гидрат. Оценка доли воды перешедшей в гидрат на основании измерения отношения площадей пиков кристаллизации воды показывает, что порядка 70% исходной воды после двух циклов замораживания-оттаивания перешло в гидрат.

Результаты измерений параметров фазового равновесия газогидратных систем, полученных из «сухой воды» представлены на рис. 3. Процедуре измерения равновесных параметров фазового равновесия в области температур ниже температуры в квадрупольной точке $T(Q)$ предшествовало замораживание воды в газогидратной системе. С этой целью образец газогидратной системы охлаждался до температуры $-20\text{ }^\circ\text{C}$, при этом давление пропана в реакторе поддерживалось выше давления гидратообразования. Данные, полученные с помощью разных процедур измерения, включая процедуру прямого измерения

PT параметров в состоянии фазового равновесия, близки друг к другу и в пределах погрешности, совпадают с равновесными параметрами для системы лед—свободная вода—гидрат—газ (см. рис. 3). Это свидетельствует об отсутствии влияния аэросила на параметры равновесия лед—жидкая вода—гидрат—газ в «сухой воде», по-видимому, вследствие гидрофобных свойств поверхности частиц аэросила R 202.

Для изучения возможности измерения параметров фазового равновесия системы переохлажденная вода—гидрат пропана—пропан полученной из «сухой воды» нами проведены специальные эксперименты по оценке времени пребывания не перешедшей в гидрат воды в переохлажденном состоянии. Для этого в реакторе, содержащем газогидратную систему переохлажденная вода—гидрат пропана—пропан, задавалась определенная температура и давление выше равновесного давления гидратообразования. Далее фиксировалось изменение со временем температуры образца. Факт кристаллизации переохлажденной воды фиксировался по резкому возрастанию температуры образца в результате выделения тепла при кристаллизации льда. Время, при котором наблюдались первые признаки повышения температуры образца в результате образования льда, считали временем начала распада метастабильного переохлажденного состояния воды. Таким образом, установлено, что при температуре от $-7\text{ }^\circ\text{C}$ до $0\text{ }^\circ\text{C}$ вода в газогидратной системе полученной из «сухой воды» может оставаться в переохлажденном метастабильном состоянии на протяжении десятков часов. Это позволило провести измерения PT параметров для системы переохлажденная вода—гидрат пропана—пропан в состоянии фазового равновесия. Эти данные, а также данные по давлению диссоциации гидратов (P_d) в системе переохлажденная вода—гидрат пропана—пропан полученные нами с использованием процедуры 3 основанной на сканировании давления газа могут быть выражены с помощью следующего регрессионного соотношения:

$$\ln(P(\text{МПа})/P_0) = A - B/T,$$

где $P_0=1\text{ МПа}$, $A=54,9$, $B=15480$, в интервале температур от $2,6\text{ }^\circ\text{C}$ до $-3,3\text{ }^\circ\text{C}$ (коэффициент регрессии $r^2 = 0,998$).

С учетом уравнения Клаузиуса-Клапейрона для энтальпии диссоциации гидратов ΔH :

$$\Delta H = zR \frac{d(\ln P)}{d(1/T)},$$

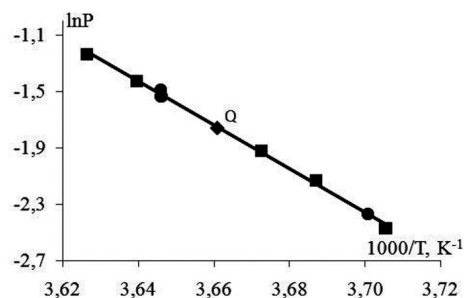
для энтальпии диссоциации гидратов ниже квадрупольной точки выполняется соотношение:

$$\Delta H = zRB \quad (1)$$

где z — сжимаемость газа, R — универсальная газовая постоянная.

Расчитанное по уравнению (1) значение энтальпии диссоциации ΔH равняется $130,0\text{ кДж/моль}$ и хорошо согласуются с литературными данными для энтальпии диссоциации

Рис. 4. Экспериментальные значения давления разложения гидратов пропана (квадратные маркеры), равновесного давления пропана (круглые маркеры) для системы жидкая вода—гидрат пропана—пропан полученной из «сухой воды».



гидратов пропана на воду и газ [5, 13]. При температурах ниже квадрупольной точки и вплоть до $-3,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ экспериментально измеренные значения равновесного давления и Pd хорошо ложатся на продолжение равновесной кривой вода—гидрат—газ в область существования переохлажденной воды (см. рис. 4).

Выводы. Нами впервые с помощью прямых PT измерений равновесных параметров получена диаграмма фазового равновесия для системы переохлажденная вода—газовый гидрат—газ.

Установлено, что присутствие гидрофобного аэросила не влияет на параметры фазового равновесия гидратов пропана полученных из «сухой воды».

С использованием экспериментальных данных рассчитана энтальпия диссоциации гидратов пропана на переохлажденную воду и газ для гидратов, полученных из «сухой воды». Ее значение хорошо согласуется с энтальпией диссоциации гидратов пропана на воду и газ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников В.П., Нестеров А.Н., Решетников А.М. Образование переохлажденной воды при диссоциации гидратов пропана при $T < 270\text{ K}$ // ДАН. 2007. Т. 417, №2. — С. 217-220.
2. Истомин В.А., Нестеров А.Н., Чувилин Е.М., Кwon В.М., Решетников А.М. Разложение гидратов газов при температурах ниже 273 K // Газохимия. 2008. Т. 2, №3. — С. 30-44.
3. Истомин В.А., Якушев В.С., Махонина Н.А., Кwon В.Г., Чувилин Е.М. Эффект самоконсервации газовых гидратов // Газовая промышленность. Спецвыпуск «Газовые гидраты». 2006. — С. 36-46.
4. Angell C.A. Supercooled water // Annual Review of Physical Chemistry. 1983. V. 34. — P. 593-630.
5. Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Istomin V.A., Kwon V.G. Stability and growth of gas hydrates below the ice—hydrate—gas equilibrium line on the P—T phase diagram // Chemical Engineering Science. 65 (2010), 906-914.
6. Binks B.P., Murakami R. Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water // Nature Materials. 2006. V. 5, №11. — P. 865-869.
7. Wang W.X., Bray C.L., Adams D.J., Cooper A.I. Methane storage in dry water gas hydrates // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130, №35. — P.11608-11609.
8. Carter B.O., Wang W.X., Bray C.L., Adams D.J., Cooper A.I. // Gas storage in «Dry Water» and «Dry Gel» clathrates // Langmuir. 2010. V.26, № 5. — P. 3186-3193.
9. Gudmundson J.S., Andersson V., Levik O.I., Mork M. Hydrate technology for capturing stranded gas // Annals of the New York Academy of Sciences. 2000. V. 912. — P. 403-410.
10. Kanda H., Uchida K., Nakamura K., Suzuki T. Economics and energy requirements on natural gas ocean transport in form of natural gas hydrate pellets// In: Proceedings of the 5-th International Conference on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, June 13-16, 2005. V. 4. — P. 1276-1283.
11. Watanabe S., Takahashi S. Mizubayashi H., Murata S., Murakami H. Demonstration project of NGH land transportation system // In: Proceedings of the 6-th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver, Canada, July 6-10, 2008.
12. Мельников В.П., Поденко Л.С., Нестеров А.Н., Комисарова Н.С., Шаламов В.В. Решетников А.М., Ларионов Э.Г. Замерзание капель воды в дисперсии «сухая вода» // Криосфера Земли, 2011. №2. — С. 21-28.
13. Handa Y.P. Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by heat-flow calorimetry // J.Chem. Thermodynamics. 1986. V. 18. — P. 915-921.

О ПРИЧИНАХ МНОГООБРАЗИЯ СВОБОДНОГО УГЛЕРОДА В ПРИРОДЕ

Бескрованов В.В.¹, Бескрованова И.В.², Кравцова О.Н.³, Лепова К.Я.³

¹Северо-Восточный федеральный университет им. М.К.Аммосова, Якутск;

²ОАО РПИИ «Якутпроект», Якутск; ³Институт физико-технических проблем

Севера им. В.П.Ларионова СО РАН, Якутск)

TO CARBON DIVERSITY IN NATURE

Beskrovanov V.V.¹, Beskrovanova I.V.², Kravtsova O.N.³, Lepova K.Y.³

¹M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk; ²Public corporation republican design and survey institute «Yakutproekt» (OGSC RDSI «Yakutproekt»), Yakutsk;

³V.P.Larionov Institute of Physical-Technical Problems of the North, SB RAS, Yakutsk)

The carbon molecular diversity explains by the unique property complex. It includes the ability to form the sp^3 , sp^2 and sp^1 electronic states, three valences, six allotropic forms at present time and a lot of nanostructures. Carbon atoms are able to be an electron acceptor and donor, and surpass all other chemical elements in ability to join other carbon atoms in chains and rings for complex giant molecules forming.

Общие сведения об углероде. Углерод в виде сажи человек начал использовать для нанесения рисунков на стенах древних пещер более 20 тыс. лет назад в конце палеолита. «Углерод встречается в природе как в свободном, так и в соединенном состоянии, в весьма различных формах и видах. В свободном состоянии углерод известен по крайней мере в трех видах: в виде угля, графита и алмаза. В состоянии соединений углерод входит в состав так называемых органических веществ, т.е. множества веществ, находящихся в теле всякого растения и животного. Он находится в виде углекислого газа в воде и воздухе, а в виде солей углекислоты и органических остатков в почве и массе земной коры. Разнообразие веществ, составляющих тело животных и растений, известно каждому. Воск и масло, скипидар и смола, хлопчатая бумага и белок, клеточная ткань растений и мускульная ткань животных, винная кислота и крахмал — все эти и множество иных веществ, входящих в ткани и соки растений и животных, представляют углеродистые соединения. Область соединений, углерода так велика, что составляет особую отрасль химии, т.е. химии углеродистых или, лучше, углеводородистых соединений».

Эти слова об углероде, сказанные Менделеевым [1] более века назад и могут послужить эпиграфом о его разнообразии в природе. Разумеется, с тех пор знания о нем неизмеримо расширились. В частности к трем его видам свободного состояния добавились и другие. Т.Г.Шумилова [2] выделила 17-ть наиболее достоверных его модификаций: алмаз, лонсдейлит, квазиодномерный алмаз, алмазоподобный углерод, гексагональный графит, ромбический графит, кубический графит, графитоподобный углерод, наночастицы, нанотрубы, чаоит, α -карбин, β -карбин, карбиноподобный углерод, фуллерит, стекловидный углерод, фуллерены. Она отмечает, что перечисленные модификации отличаются исключительно неравномерной изученностью. Недавно получена еще одна модификация свободного состояния углерода — графен.

Углерод характеризует обилие самородных форм и соединений с другими элементами. Высокая способность к катенации позволила ему производить конструкции с возрастающей сложностью. Все чаще используются новые уникальные углеродные материалы: нано-

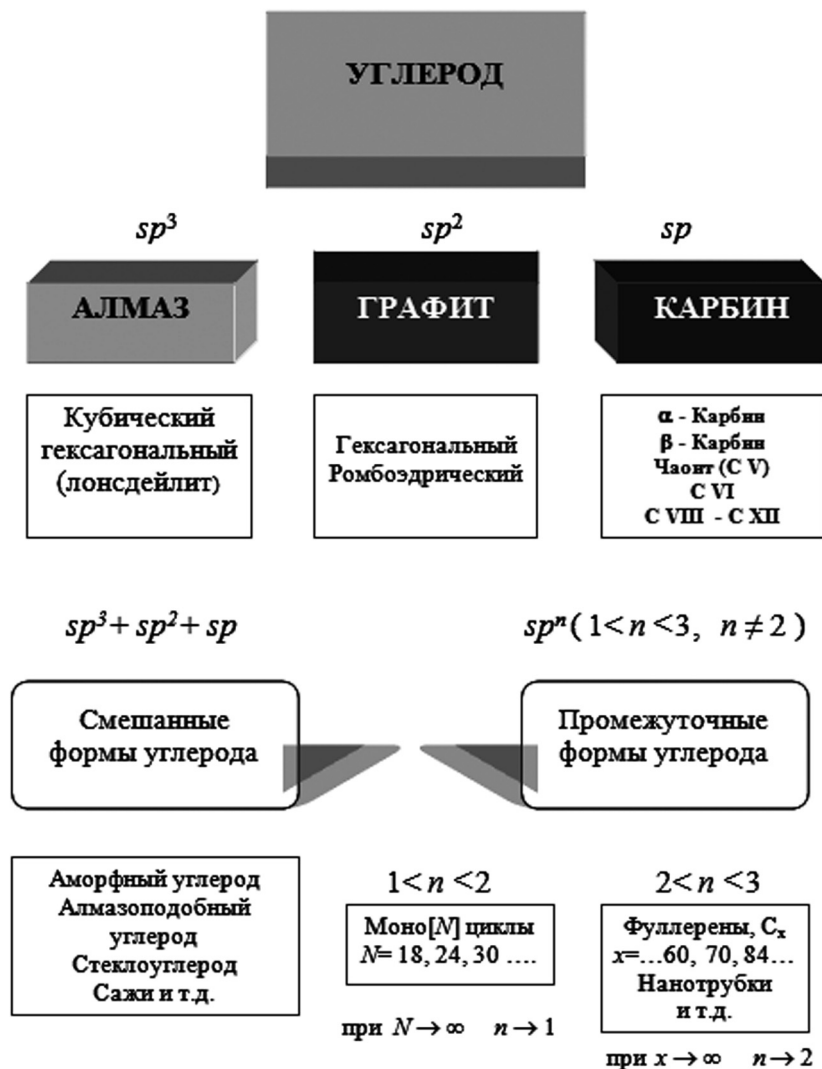


Рис. 1. Аллотропные модификации углерода [2].

алмазы, углеродные нанотрубки, фуллерены и фуллериты, пеноуглерод, алмазные пленки и алмазоподобные покрытия, карбины в различных сочетаниях с другими углеродными структурами.

Необычным свойством углерода, отличающим его в ряду других элементов является способность к самоорганизации (эволюции) с постоянно возрастающей сложностью конструкций. Эволюция углерода и его соединений происходит на нескольких сопряженных иерархических уровнях. Например, эволюция фазового состояния: атомарный углерод → газодные углеводороды (метан, этан и т.д.) → жидкие углеводороды (нефть и т.д.) → кристаллический углерод (алмаз, графит, фуллерены и др.) Химическая эволюция и биогенез: атомарный углерод → простые молекулы углеводородов → сложные молекулы углеводородов → вирусы и бактерии → биологическая ткань → кора головного мозга человека. Можно проследить физическую, геохимическую и другие виды эволюции углерода. В природе они образуют сложную иерархическую систему взаимосвязанных способов самоорганизации углерода.

Основной разнообразия служит присущий только углероду уникальный комплекс физико-химических особенностей. Физические и химические особенности углерода определяются его положением в IV группе периодической системы. Его атом может иметь три валентности и образовывать три гибридных состояния sp^3 , sp^2 и sp^1 , образующих соответственно тетраэдрические (3D), плоские (2D) и линейные (1D) структурные единицы. Последние служат строительными элементами аллотропов углерода: 3D — алмаз и лонсдейлит; 2D — графит, 1D — карбины (рис. 1).

В работе [3] приведена диаграмма аллотропных форм углерода (рис. 2.), построенная в виде треугольника, в вершинах размещены: 1) алмаз, лонсдейлит (sp^3); 2) графит (sp^2) и 3) карбин (sp^1). В центре треугольника расположены аморфный углерод → стеклоуглерод, а стороны образованы прямыми: 1) алмаз (sp^3) — карбино(полиино)алмазы — «супералмаз» — карбин (sp^1); 2) карбин (sp^1) — моно[N]циклы ← графины → слоистоцепочечный углерод — графит (sp^2); 3) графит (sp^2) — нанотрубки — C_{70} (П/Г = 0,5) — C_{60} (П/Г = 0,6) — гипотетические А/Г-гибриды — фуллерены C_{32} (П/Г = 2), C_{28} (П/Г = 3), C_{20} (П/Г = ∞). Вблизи вершины графита (sp^2) приурочены графены, а вершины алмаза (sp^3) — алмазоподобные фуллерены. Здесь обозначения: А/Г — алмазо-графитовые, П/Г — пентагонально-гексагональные.

Алмаз (sp^3 , 3D), кубическая сингония — Fd3m ($a = 0,356$ нм). Лонсдейлит, гексагональная сингония — $R\bar{6}_3/mmc$ ($a = 0,252$ нм; $c = 0,412$ нм). Графит (sp^2 , 2D). Гексагональный (α) — $C6_3/mmc$ ($a = 0,246$ нм; $c = 0,680$ нм; $c/a = 2,734$). Ромбоэдрический (β) — $R3m$ ($a = 0,246$ нм; $c = 1,006$ нм; $c/a = 4,089$), метастабильная фаза, встречается в природных графитах (до 30% массы). Графит кубический; $a = 0,554$ нм.

Супералмаз. В 2006 году Наталья Дубровинская и ее коллеги из немецкого Байрейтского университета (Universität Bayreuth) в экспериментах с кристаллами, получившими название супералмаз (гипералмаз, hyperdiamond), установили, что сделанные из него штифты оставляют царапины на обычных алмазах. Это убедительно продемонстрировало его большую по сравнению с алмазом твердость. Для получения супералмаза в алмазной ячейке фуллерен C_{60} подвергают давлению в 20 ГПа при температуре в 2200 К.

Графен (sp^2 , 2D) — двумерная (2D) кристаллическая фаза, представленная одним монослоем атомов углерода. Гексагональная решетка состоит из шести атомов ($a = 0,246$ нм).

Карбин (sp^1 , 1D) может образовывать несколько структурных модификаций, из которых изучены две: полииновая α -карбин ($\sim C\equiv C-C\equiv C\sim$) и кумуленовая β -карбин ($\sim C=C=C=C\sim$). Полиин (α) — гексагональная сингония ($a = 0,508$ нм, $c = 0,780$ нм). Кумулен (β) — гексагональная сингония ($a = 0,467$ нм, $c = 0,258$ нм). Карбин был получен в начале 60-х годов В.В.Коршаком, А.М.Сладковым, В.И.Касаточкиным, Ю.П.Кудрявцевым окислительной конденсацией ацетилена. Карбин имеет кристаллическую структуру, в которой атомы углерода соединены чередующимися одинарными и тройными связями. В этом случае он имеет вид черного мелкокристаллического порошка. Однако он может существовать в виде белого вещества с промежуточной плотностью, в нем атомы углерода соединены двойными связями по 0,1284 нм. Карбин обладает полупроводниковыми свойствами, под действием света его проводимость резко увеличивается. За счет существования различных типов связи и разных способов укладки цепей из углеродных атомов в кристаллической решетке, физические свойства карбина могут меняться в широких пределах. Позднее карбин был найден в природе в виде вкраплений в природном графите, содержа-

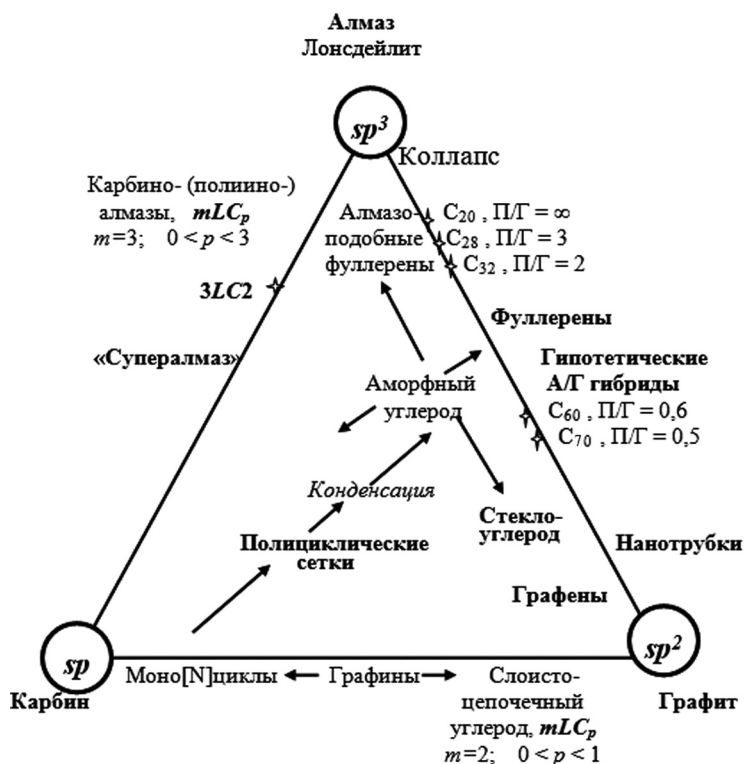


Рис.2. Третичная диаграмма гибридных состояний углерода [2]: А/Г — алмазо-графитные, П/Г — пентагонально-гексагональные.

щимся в минерале чаоит, а также в метеоритном веществе. Создатель карбина А.М.Сладков пришел к выводу о множественности его видов и бесконечного числа аллотропных модификаций углерода со смешанными типами связей.

Аморфный углерод — стеклообразное, не имеющее упорядоченной кристаллической решетки вещество.

Особое положение занимают недавно синтезированные каркасные структуры углерода, обладающие уникальными физическими характеристиками. Это одностенные и многостенные нанотрубки, а также большое семейство фуллеренов. Фуллерены были открыты в 1985 году американскими химиками Ричардом Смолли, Робертом Керлом и британским химиком Гарольдом Крото. Фуллерены представляют собой класс химических соединений, молекулы которых состоят только из углерода, число атомов которого четно, от 32 и более 500, они представляют по структуре выпуклые многогранники, построенные из правильных пяти- и шестиугольников. Молекула наиболее устойчивого фуллерена C_{60} или бакминстерфуллерена, имеет форму футбольного мяча, в котором каждый атом углерода занимает позицию в вершине усеченного икосаэдра. Фуллерен C_{70} имеет форму мяча для регби. Позднее обнаружены в саже, образуются при горении свечи, сжигании графитовых электродов в коптящем пламени при горении бензола в кислороде в присутствии аргона и т.п., а также в образцах из древних геологических отложений. Различают низкие фуллерены — $C_{24}, C_{28}, C_{30}, C_{32}$; средние — $C_{50}, C_{60}, C_{70}, C_{32}$; гиперфуллерены — $C_{76}, C_{78}, C_{82}, C_{84}, C_{90}, C_{96}, C_{102}, C_{110}$; гиганты — $C_{240}, C_{540}, C_{960}$.

Большой вклад в разнообразие углерода вносят наноструктуры. Характеристическим для наночастицы следует рассматривать не размер, а отличие свойств от свойств соответствующего макроматериала. У наноалмазов очень большая удельная поверхность. Атомы в приповерхностном слое могут изменить гибридизацию на sp^2 с образованием сложного комплекса (алмаз(ядро)@графит(оболочка)). Возможны и более сложные образования, такие как M@C60@SWNT, сложные системы остов(алмаз)@оболочка(графит) или алмаз@графит@фуллерен [4].

Вывод. Многообразие углерода является следствием уникального комплекса его свойств, включающего способность образовывать несколько гибридных электронных состояний, три валентности, аллотропные формы и множество наноструктур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д. И. Основы химии. — М.: Типолитография М.П.Фроловой, 1903. — 817 с.
2. Шумилова Т.Г. Минералогия самородного углерода. Автореф. докт. геолого-минералогических наук. — Санкт-Петербург. 2003.
3. Исследование углерода — успехи и проблемы. — М.: 2007. — 206 с.
4. Yurjev G.S. X-Ray Diffraction Study of Detonation Nanodiamonds / G.S. Yurjev, V.Yu. Dolmatov // Journal of Superhard Materials. 2010. V. 32, No.5. — Pp. 311-328.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЧВОГРУНТОВ ПРИ РАЗЛИВЕ ЛЕГКИХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

*Глянцева Ю.С., Зуева И.Н., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х.
(Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск)*

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SOILS WITH SPILL OF LIGHT OIL PRODUCTS

*Glyaznetzova Y.S., Zueva I.N., Chalaya J.N., Lifshitz S.H.
(Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk)*

The special ecological and geochemical studies had been conducted for research of oil pollution nature, its spread and composition, transformation features in permafrost soils at the Sredneviluy gas condensate field in two years later after gas condensate mixture spill. The complex of analytical methods had included FT-IR spectroscopy, gas-liquid chromatography and GC-MS. The obtained results allowed to detect the features of a regional natural background and technogenic character of pollution. It had been detected that content of oil product depend on type of soils. Technogenic contamination had been found in enriched native organic matter soil samples as well as light oil products were absent in sandstones.

Интенсивное развитие нефтегазового комплекса неизбежно сопровождается различного рода разливами, утечками, а иногда и крупномасштабными авариями. При попадании в почву нефть и нефтепродукты (НП) сорбируются почвогрунтами, при этом техногенные углеводородные соединения, т.е. НП смешиваются с нативным органическим веществом почв (ОВ), что ведет к изменению природного фона.

Ранее нами был выделен комплекс геохимических показателей, позволяющих идентифицировать загрязнение почв нефтью и тяжелыми НП, оценивать его уровень и особен-

ности состава. К таким показателям относятся: выход хлороформенного битумоида, соотношения в групповом составе хлороформенных битумоидов углеводородных и асфальтово-смолистых компонентов, особенности индивидуального состава углеводородов [1]. При попадании в почву легких НП большая часть загрязнения легко испаряется с поверхности земли, а какая-то его часть просачивается вглубь [2, 3, 4].

Целью настоящей работы было определение остаточного содержания НП в приповерхностном слое почвогрунтов при разливе легких НП типа газоконденсатной смеси, характеристика распространения и трансформации загрязнения в условиях криолитозоны.

Объект исследования. На Средневиллюйском газоконденсатном месторождении было изучено состояние почвогрунтов через два года после аварийного разлива НП. На момент отбора проб (в июле) ещё ощущался запах НП. Почвенные пробы для анализа отбирали из приповерхностного слоя (глубина 0–20 см).

Методы исследования. Пробоподготовка образцов включала высушивание, измельчение и просеивание. Методом хлороформенной экстракции из проб почвогрунтов извлекали органическое вещество. Полученный экстракт, хлороформенный битумоид (ХБ), исследовали методами ИК-Фурье спектроскопии, жидкостно-адсорбционной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Метод инфракрасной спектроскопии широко используется в экологических исследованиях для определения нефтяных загрязнений. Идея применения метода основана на том, что органические соединения имеют четко выраженные полосы поглощения в ИК-области, причем каждому классу органических соединений характерна вполне определенная область поглощения. Как показала практика геоэкологических исследований, применение данного метода позволило выявить особенности химической структуры ОБ современных осадков для грунтов и почв различного состава (природный фон) и на его фоне обнаруживать присутствие нефтезагрязнения [5, 6]. Исследования химической структуры ХБ выполнены на ИК-Фурье спектрометре «Protege 460» фирмы «Nicolet», США.

В исследованиях нефтезагрязнения почвогрунтов использовали метод хромато-масс-спектрометрии, который позволяет по особенностям индивидуального состава углеводородов (УВ) определить тип нефтезагрязнителя. Хромато-масс-спектрометрические исследования проводились на системе, включающей газовый хроматограф Agilent 6890, имеющий интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N. Хроматограф снабжен кварцевой капиллярной колонкой длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, импрегнированной фазой HP-5MS. В качестве газа-носителя служил гелий со скоростью потока 1 мл/мин. Температура испарителя — 320°C. Программирование подъема температуры осуществлялось от 100°C до 300°C со скоростью 6°C в мин. Ионизирующее напряжение источника — 70 eV. Хроматограммы УВ были получены по общему ионному току.

Результаты и обсуждение. В исследуемых пробах почвогрунтов с территории газоконденсатного промысла содержание ХБ варьировало в широких пределах от следов <0,0001 до 1,238%, что, по-видимому, связано как с различным количеством нативного ОБ в разных типах грунтов почв, так и с присутствием нефтезагрязнения. По выходу ХБ условно можно выделить две группы проб.

В одной из них (около половины проб), представленных песчаниками обнаружены лишь следы присутствия ХБ (<0,0001%). Можно предположить, что наиболее летучие компоненты газоконденсатной смеси легко испаряются и не сорбируются песчаниками в приповерхностном слое, а оставшаяся часть УВ проникает в более глубокие горизонты [2].

В другой группе почвенных проб, в разной степени обогащенных нативным ОБ, представленным главным образом торфяниками, выход ХБ варьировал в больших пределах от

0,048 до 1,238%. Эти пробы существенно отличались по содержанию углеводородных и асфальтово-смолистых компонентов в составе ХБ.

Для оценки влияния загрязнения почв легкими НП на изменение природного фона, были отобраны и детально исследованы контрольные (фоновые) пробы на разном расстоянии от места разлива НП. Ниже приводится характеристика одной из этих проб (таблица 1), которая рассматривается как природный фон. В данной пробе (А) отмечается невысокий выход ХБ (0,0689%). В структурно-групповом составе ХБ, по данным ИК-спектроскопии (рис. 1, проба А), доминируют соединения с кислородсодержащими группами и связями (полосы поглощения 1740-1700, 1250, 1170 см⁻¹) над углеводородными компонентами (720, 1380, 1465 см⁻¹), что типично для битумоидов ОВ современных осадков. На это же указывают и данные группового состава ХБ, в котором низкое содержание УВ (около 5%), высокая доля смол (58%) и асфальтенов (36%).

Таблица 1

Характеристика почвенных проб почв Средневилюйского газоконденсатного месторождения

Параметры	Значения параметров		
	А	В	С
Проба	А	В	С
Расстояние от места разлива, м	фон	10	20
Выход ХБ, %	0,0689	1,2370	0,1556
Содержание УВ, % на ХБ	5,29	81,48	21,03
Содержание смол, % на ХБ	58,41	16,75	63,93
Содержание асфальтенов, % на ХБ	36,30	1,77	15,04
Групповой состав алкановых УВ, % на сумму идентифицированных алканов:			
н-алканы	94,03	63,99	68,74
изопреноиды	2,66	12,90	12,78
2- и 3-метилалканы	3,31	23,11	18,48
12- и 13-метилалканы	отс.	отс.	отс.
Состав н-алканов, % на сумму н-алканов:			
н.к.-nC ₁₆	2,84	21,00	23,60
nC ₁₇ -nC ₂₀	7,46	51,60	24,27
nC ₂₁ -nC ₂₅	6,54	23,90	22,45
nC ₂₆ -к.к.	83,16	3,50	29,68
н.к.-nC ₂₀ /nC ₂₁ -к.к.	0,11	2,65	0,92
Максимум н-алканов	nC ₃₁	nC ₁₆₋₁₈	nC _{15,16} и nC _{27, 29}
Коэффициент нч/ч:по всему ряду	6,20	1,03	1,69
по ряду C ₂₃ -к.к.	11,56	1,53	4,11
Состав изопреноидов, % на сумму изопреноидов:			
iC ₁₃ -iC ₁₄	0,00	0,00	0,00
iC ₁₅ -iC ₁₈	24,06	37,98	49,69
i-C ₁₉ -iC ₂₀	70,30	60,00	48,04
iC ₂₁ -iC ₂₅	5,64	2,02	2,27
Изопреноиды/н-алканы	0,03	0,20	0,19
Пристан/фитан	3,56	3,32	2,39
Пристан/норпристан	2,28	2,43	1,59
iC ₁₉ /nC ₁₇	0,74	0,70	0,79
iC ₂₀ /nC ₁₈	0,24	0,20	0,44
iC ₁₉ +iC ₂₀ /nC ₁₇ +nC ₁₈	0,51	0,44	0,64
iC ₁₉ +iC ₂₀ /iC ₁₅ -iC ₁₈	2,92	1,58	0,97

Насыщенные УВ представлены в основном *n*-алканами, составляющими 94% от суммы идентифицированных УВ. Среди них преобладают относительно высокомолекулярные гомологи, о чем свидетельствует отношение $\sum n.k.-nC_{20}/\sum nC_{21}-k.k.=0,11$. Максимум распределения *n*-алканов находится в высокомолекулярной области — nC_{31} . Коэффициент *n*ч/ч имеет высокое значение по всему ряду *n*-алканов (6,20) и особенно в высокомолекулярной области nC_{23} -к.к. (11,56). Характерной особенностью является низкие значения содержания изопреноидов (2,7%), отношения изопреноиды/*n*-алканы (0,03) и доли 2-и 3-метилалканов (3,3%). В составе изопреноидов пристан преобладает над фитаном и норпристаном, а *n*-гептадекан и *n*-октадекан над пристаном и фитаном, соответственно. Доля относительно низкомолекулярных изопреноидов составляет 24% (табл. 1, рис. 2). Такой состав и особенности распределение насыщенных УВ характерны для ОВ современных осадков.

От пробы А, характеризующей естественный геохимический фон, по геохимическим параметрам резко отличается проба В, взятая на удалении 10 м от места разлива (табл. 1, рис. 1 и 2). Проба В характеризуется очень высоким выходом ХБ (1,2370% или 12370 мг/кг). По конфигурации полос в ИК-спектре её структурно-групповой состав представлен главным образом УВ-структурами, а роль гетеросодержащих групп и связей незначительна. На это указывает преобладание полос поглощения метильных и метиленовых групп 720, 1380, 1465 cm^{-1} над карбонильными — 1700-1740 cm^{-1} и низкое поглощение гидроксильных групп 3300 cm^{-1} . Характер ИК-спектра типичен для НП, состав которых характеризуется преобладанием углеводородных компонентов. Это хорошо согласуется с данными группового состава ХБ с высокой долей УВ (81%), низким содержанием асфальтенов (1,8%) и невысоким — смол 16,7%.

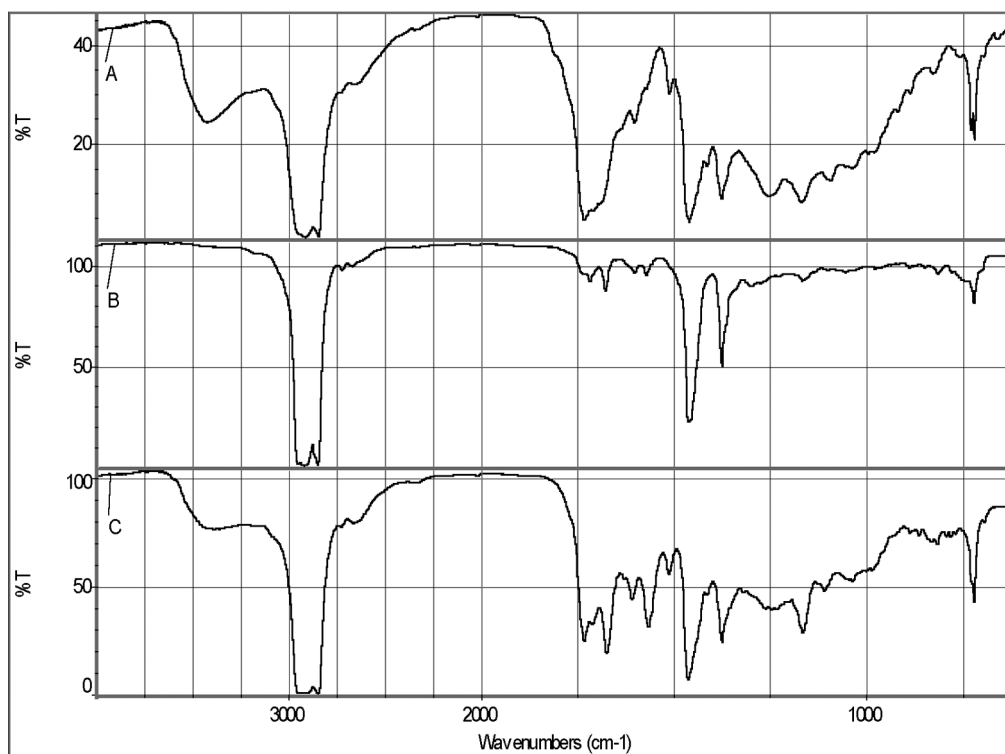


Рис. 1. ИК-спектры ХБ почвенных проб, отобранных на разном расстоянии от места разлива: контроль (фоновая проба) (А), 10 м (В), 20 м (С).

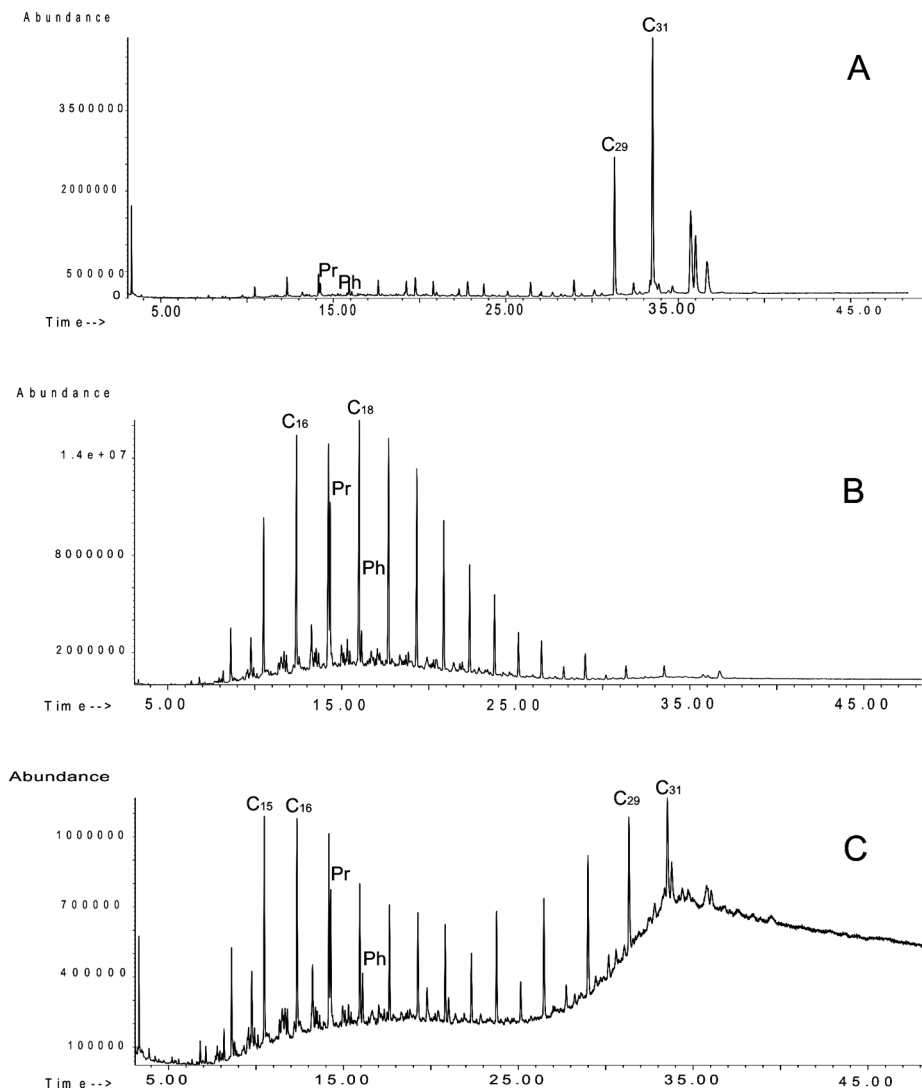


Рис. 2. Масс-хроматограммы насыщенных УВ ХБ почвенных проб, отобранных на разном расстоянии от места разлива: 10 м (В), 20 м (С), контроль (фоновая проба) (А).

В составе насыщенных УВ 64% приходится на нормальные алканы, среди которых преобладают относительно низкомолекулярные гомологи, отношение $\sum \text{н.к.}-\text{nC}_{20} / \sum \text{н.к.}-\text{nC}_{21}$ -к.к.=2,65, максимум находится в низкомолекулярной области nC_{16} - nC_{18} . Коэффициент нч/ч по всему ряду н-алканов близок к 1, а в области nC_{23} -к.к. составляет 1,53. Эта проба характеризуется значительной долей изопреноидов (12,9%), соотношение которых с н-алканами составляет 0,20. В составе изопреноидов около 38% относительно легких гомологов $i\text{C}_{15}$ - $i\text{C}_{18}$, пристан преобладает над фитаном и норпристаном, н-гептадекан и н-октадекан соответственно — над пристаном и фитаном. Содержание 2- и 3-метилалканов 23,1%. По особенностям распределения алкановых УВ и их составу данная проба обнаруживает большое сходство с НП.

Почвенная проба С, также отобранная на исследованном участке на расстоянии 20 мет-

ров на восток от места разлива, по геохимической характеристике занимает промежуточное положение между пробами А и В (табл. 1, рис. 1 и 2). Она характеризуется более низким по сравнению с пробой В выходом ХБ (0,1556%). Характер ИК-спектра пробы С можно рассматривать как наложение поглощения НП на природный фон, т.е. он занимает промежуточное положение между типом спектров проб А и В. Состав ХБ пробы С, в отличие от пробы В характеризуется более низким содержанием УВ (21%), высокой долей смолистых компонентов (64%) и асфальтенов — 15%.

Среди насыщенных УВ *n*-алканы составляют 68,7%. Содержание относительно низко- и высокомолекулярных гомологов практически одинаково. Коэффициент $n.k. = nC_{20}/\sum nC_{21} = 0,92$. Особенностью *n*-алканов является бимодальное распределение с максимумами на $nC_{15,16}$ и на $nC_{27,29}$. Коэффициент *nч/ч* по всему ряду составляет 1,69, в высокомолекулярной области nC_{23} -к.к. — 4,11. В составе насыщенных УВ значительна доля изопреноидов (12,8%), соотношение изопреноиды/*n*-алканы=0,19. Среди изопреноидов почти 50% составляют относительно легкие гомологи, преобладает над фитаном и норпристаном, *n*-гептадекан и *n*-октадекан соответственно — над пристанном и фитаном. 2- и 3-метилалканы составляют 18,5%. Характер и распределение алкановых УВ отражает присутствие в данной пробе двух составляющих ОВ — нативной и техногенной.

Выводы. Таким образом, геохимическое изучение состояния почвогрунтов через два года после аварийного разлива газоконденсатной смеси позволило обнаружить наличие остаточного загрязнения в приповерхностном слое почвогрунтов. Содержание НП определяется типом почвогрунтов. В песчаниках практически не обнаружено присутствие легких НП. Загрязнение было выявлено в почвенных пробах, обогащенных нативным ОВ (9,5-12,7%), т.е. легкие НП сорбируются преимущественно органогенной составляющей почв.

Полученные результаты показали, что влияние газоконденсатного загрязнения на состояние природного фона проявляется в повышении содержания НП и в увеличении доли углеводородных компонентов и понижении смол и асфальтенов в составе ХБ. В составе насыщенных УВ ХБ загрязнение приводит к уменьшению относительного содержания *n*-алканов, а в них увеличению доли относительно низкомолекулярных гомологов, смещению максимума в низкомолекулярную область, понижению коэффициента *nч/ч* как по всему ряду, так и в области nC_{23} -к.к., повышению доли изопреноидов, а среди них более низкомолекулярных структур и к увеличению содержания 2- и 3-метилалканов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зуева И.Н., Лифшиц С.Х., Чалая О.Н., Каширцев В.А., Глянцева Ю.С. Идентификация нефтяного загрязнения почвогрунтов методами ИК-Фурье спектроскопии и хроматографии // Сб. Проблемы устойчивого развития региона. Материалы докл. 3 школа-семинар молодых ученых России. 8—12 июня 2004 г. — Улан-Удэ: БНЦ СО РАН. — С.158-163.
2. Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. — М.: Изд-во МГУ, 1998. — 376 с.
3. Гольдгерг В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И., Казеннов С.М., Ковалевский Ю.В., Путилина В.С. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. — М.: Наука, 2001. — 125 с.
4. Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. — М.: Изд-во МГУ, 1993. — 208 с.
5. Зуева И.Н., Чалая О.Н., Каширцев В.А., Лифшиц С.Х., Глянцева Ю.С. Опыт применения ИК-спектроскопии в органо-геохимических исследованиях. // Сб. Актуальные вопросы геологии нефти и газа Сиб. платформы. — Якутск: ЯФ изд-во СО РАН, 2004. — С.168-176.
6. Глянцева Ю.С., Зуева И.Н., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х. Нефтезагрязнение почвогрунтов и донных отложений на территории Якутии (состав, распространение, трансформация). — Якутск: Асхаан, 2010. — 160 с.

Научное издание

**Теоретические и практические аспекты
исследований природных и искусственных газовых гидратов**

Материалы Всероссийской научно-практической конференции

Подписано к печати 09.08.2011.
Формат 60x84 ¹/₈. Печать офсетная.
Гарнитура Ньютон.
Усл. п. л. 25,11. Тираж 120 экз.

Информационный центр «Ахсаан»
677007, Якутск, пр.Ленина, 44, оф 6.
ahsan@yakutia.ru