

УДК 553.981

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ МОДЕЛЬНОЙ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ ХЛОР-КАЛЬЦИЕВОГО ТИПА НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Калачева Л.П., Федорова А.Ф., Портнягин А.С.

ФГБУН Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, e-mail: faitalina@mail.ru

В работе изучено влияние минерализации растворов хлорида кальция на процессы образования и разложения гидратов природного газа. Увеличение минерализации растворов приводит к уменьшению размеров полученных гидратов и объемов газа в них. Установлено, чем выше минерализация растворов, тем больше средняя молекулярная масса газа-гидратообразователя, следовательно происходит перераспределение компонентов природного газа при образовании гидратов. Показано, что медленнее всех разлагается гидрат, полученный из воды: средняя скорость диссоциации равна 0,4 мин⁻¹. А гидраты, полученные из растворов с концентрациями 5, 10 и 15 % разлагаются быстрее со средними скоростями: 0,48; 0,55 и 0,77 мин⁻¹, соответственно. Увеличение средней скорости диссоциации гидратов свидетельствует о повышении антигидратной активности хлоркальциевых рассолов с увеличением их концентрации.

Ключевые слова: гидраты природного газа, минерализация растворов, процессы образования и разложения гидратов

THE STUDY OF INFLUENCE OF CHLORIDE-CALCIUM TYPE MODEL STRATUM WATER MINERALIZATION ON PROCESSES OF NATURAL NATURAL GAS HYDRATES FORMATION AND DISSOCIATION

Kalacheva L.P., Fedorova A.F., Portnyagin A.S.

Institute of Oil and Gas Problems, SB RAS, Yakutsk, e-mail: faitalina@mail.ru

In this paper the influence of chloride-calcium solutions mineralization on processes of natural gas hydrates formation and dissociation was studied. The increase of solutions mineralization leads to the decrease of the obtained hydrates size and the gas volume in them. It is established, the higher mineralization of solutions the more average molecular weight of hydrate – forming gas, and therefore there is a redistribution of natural gas components during the hydrates formation. It was shown that the hydrate obtained from the water most slowly decomposes: the average rate of the dissociation is 0.4 min⁻¹. And hydrates obtained from solutions with concentrations of 5, 10 and 15 % decompose faster with average rates: 0.48; 0.55 and 0.77 min⁻¹, respectively. The increase of the hydrates dissociation average rate indicates the raising antihydrate activity of the calcium chloride brines with increasing of their concentration.

Keywords: natural gas hydrates, mineralization of solutions, the processes of formation and dissociation of hydrates

Месторождения Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции, характеризуются специфическими термобарическими условиями – аномально низкими пластовыми давлениями (ниже условных гидростатических) и температурами (на 40-50 °С ниже среднемировых). Кроме того месторождения характеризуются высокой степенью минерализации пластовых вод, достигающей практически 400 г/л. Согласно классификации подземных вод по уровню минерализации, пластовые воды этих месторождений относятся к крепкорассольным минеральным водам [1], а по классификации А.В. Сулина [8] воды относятся к хлоркальциевому типу. В работе [4] расчетами равновесных условий образования гидратов была показана возможность гидратообразования во всех месторождениях Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции. Однако расчеты проводились без учета минерализации пластовых вод. Высокая минерализация пластовых вод может не только тормозить, но иногда и исключить возможность гидратообразования [9]. Известно,

что растворы хлорида кальция с концентрациями 25-35 % широко используются в нефтегазопромысловой практике в качестве ингибиторов техногенного гидратообразования [7]. Однако, на месторождениях, характеризующихся сравнительно невысокой минерализацией пластовых вод не исключаются процессы техногенного и других типов гидратообразования [9].

Цель исследования

В этой связи целью работы являлось исследование влияние минерализации рассолов с содержанием хлорида кальция не выше 15 % на состав и физико-химические свойства синтезируемых гидратов природного газа.

Материалы и методы исследования

Объекты исследований: гидраты, полученные из природного газа и растворов хлорида кальция. Состав природного газа, использованного для гидратообразования, представлен в табл. 1. Компонентный состав газа исследовали методом газо-адсорбционной хроматографии (ГОСТ 31371.7-2008).

Концентрации растворов хлорида кальция составляли 5, 10, 15%, что соответствует общей минерализации рассолов 52,7; 107,6 и 175,4 г/л.

В качестве модельной системы исследованы гидраты природного газа, синтезированные из воды.

Образование гидратов природного газа из минерализованных растворов в пластовых условиях происходит при более высоких давлениях [2]. Расчетами равновесных условий гидратообразования установлено, что вода при 278 К образует гидраты при $P=1,94$ МПа. А равновесное давление системы «природный газ – гидрат – рассол» по сравнению с давлением гидратообразования модельной системы при температуре 278 К для 5, 10 и 15% растворов увеличивается на 0,40; 1,14 и 2,85 МПа, соответственно.

Гидраты природного газа получали в статических условиях при температуре 278 К и начальном избыточном давлении 19,6 МПа в камерах высокого давления (объем 1000 см³). Изотермические условия гидратообразования обеспечивались термостатируемой холодильной камерой. Детальное описание экспериментальной установки, а также методик получения гидратов и их диссоциации приведены в [3].

Результаты исследования и их обсуждение

При достижении постоянного значения давления в камере, процесс гидратообразования считали законченным. Установлено, что минерализация растворов влияет на процесс образования гидратов: чем выше концентрация раствора, тем меньше снижение давления в камере ΔP (табл. 2). ΔP может служить показателем количества

заключенного в гидрат газа. В результате процесса разложения гидратов установлено снижение объемов газов-гидратообразователей, в соответствии с уменьшением ΔP (табл. 2).

Компонентный состав газов, выделившихся при разложении гидратов, представлен в табл. 3. Анализ состава газов в полученных гидратах показал, что при образовании гидратов природного газа, как и в случае других многокомпонентных газовых систем [6], происходит перераспределение компонентов исходной газовой смеси. Содержание метана с увеличением минерализации растворов в гидратах уменьшается, а этана – увеличивается за исключением гидратов, полученных из 15% раствора хлорида кальция. По сравнению с составом исходного природного газа, содержание пропана в газе-гидратообразователе повысилось в 5,1 – 13,3 раза, изобутана в 3,7 – 17,9 раз, н-бутана в 2 раза. Т.е. в первую очередь в гидрат из природного газа переходят изо-бутан и пропан. Низкое содержание н-бутана в гидратах можно объяснить большим ван-дер-ваальсовым размером молекулы н-бутана по сравнению с размерами других гидратообразующих молекул, которое препятствует его включению в гидрат. Концентрирование углеводородов C3-C4 в гидрате приводит к увеличению средней молекулярной массы газа-гидратообразователя.

Таблица 1

Состав природного газа

Компонент	метан	этан	пропан	изобутан	н-бутан	диоксид углерода	азот
Содержание, %мол.	92,7	5,24	1,21	0,10	0,12	0,05	0,58

Таблица 2

Зависимость изменения давления при гидратообразовании и объема газа в гидратах от минерализации растворов

Минерализация, г/л	0	52,2	107,7	175,4
ΔP , МПа	4,14	3,29	2,59	2,28
$V_{\text{газа в гидрате}}$, л	14,2	6,8	3,9	2,1

Таблица 3

Компонентный состав газов в гидратах в зависимости от минерализации растворов

Компонент	Минерализация раствора, г/л			
	0	51,5	106,5	168,5
Метан	78,46	71,11	63,93	67,495
Этан	13,79	15,185	19,95	14,51
Пропан	6,195	11,415	14,2	16,075
Изобутан	0,375	1,0	1,245	1,785
Н-бутан	0,245	0,205	0,220	0,225
Средняя молекулярная масса газа	19,776	21,655	23,311	23,391



Рис. 1. Фотографии гидратов, полученных: а – из воды; из раствора хлорида кальция с концентрациями: б – 5%; в – 10%; г – 15 %

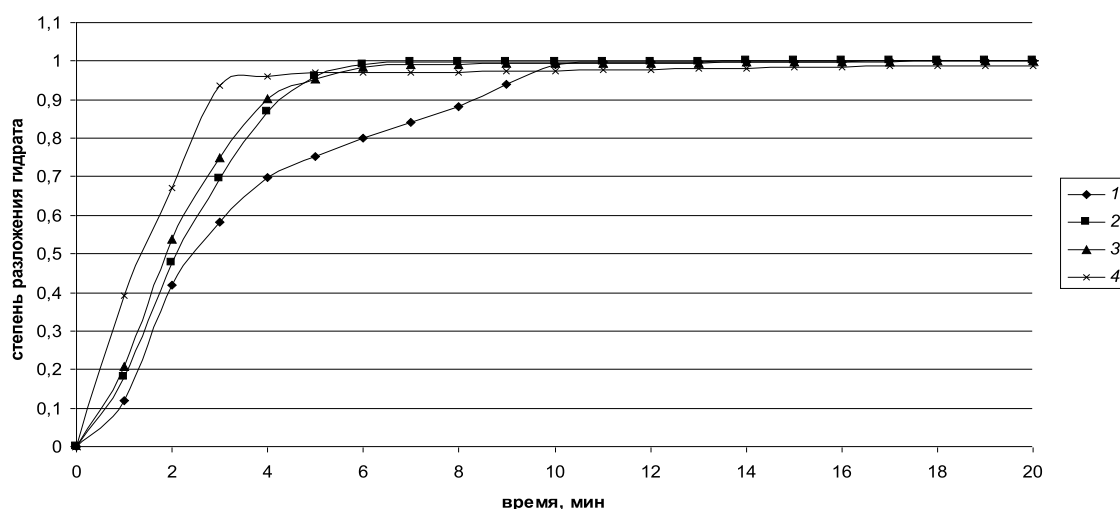


Рис. 2. Кинетика диссоциации гидратов, полученных из растворов хлорида кальция с разной минерализацией: 1 – вода, 2 – 5 % раствор, 3 – 10 % раствор, 4 – 15 % раствор

Для выяснения причины нелинейного характера изменения концентраций метана и этана в составе газа гидрата, полученного из 15% раствора, камеры после гидратообразования были вскрыты без разложения. На рис. 1 представлены фотографии полученных гидратов. Гидраты природного газа имеют различный размер и форму.

Из воды и природного газа образовались нитевидные кристаллы белого цвета, которые занимают весь объем камеры. Из 5% раствора CaCl_2 получен монолитный гидрат, растущий по стенке камеры на высоту 7-8 см. Гидраты, образованные из 10% и 15% растворов хлорида кальция, представляли собой отдельные куски слоистой структуры и заполняли 1/5 часть объема камеры. В отличие от гидратов, полученных из менее минерализованных растворов, из 15% раствора гидрат находился в равновесии с рассолом хлорида кальция.

На рис. 2 представлены кинетические кривые разложения гидратов, полученных

из воды и модельных пластовых растворов воды хлор-кальциевого типа.

Кинетику диссоциации гидратов можно описать через степень разложения гидратов α . За степень разложения принято отношение объема газа, выделившегося к моменту времени t , к объему газа, выделившегося при полном разложении гидрата. За среднюю скорость диссоциации гидратов принимается величина обратная времени разложения 50% гидратов [5]. Установлено, что медленнее всех разлагается гидрат, полученный из воды: средняя скорость диссоциации равна $0,4 \text{ мин}^{-1}$. А гидраты, полученные из растворов с концентрациями 5, 10 и 15% разлагаются быстрее со средними скоростями: $0,48$; $0,55$ и $0,77 \text{ мин}^{-1}$, соответственно.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что минерализация растворов влияет на процессы образования

и разложения гидратов природного газа. Увеличение минерализации растворов приводит к уменьшению размеров полученных гидратов и объемов газа в них. Установлено, чем выше минерализация растворов, тем больше средняя молекулярная масса газа-гидратообразователя, следовательно происходит перераспределение компонентов природного газа при образовании гидратов. Увеличение средней скорости диссоциации гидратов свидетельствует о повышении антигидратной активности хлоркальциевых рассолов с увеличением их концентрации.

Список литературы

1. Иванов В.В., Невраев Г.А. Классификация подземных минеральных вод. – М.: Недра, 1964 г., 166 с.
2. Истомин В.А. Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. – М.: Недра, 1992. – 236 с.
3. Калачева Л.П. Механохимические превращения синтетических гидратов природного газа. Дисс. ... к-та хим. наук: 02.00.13. – Томск: ИХН СО РАН, 2010. – 109 с.
4. Калачева Л.П., Федорова А.Ф., Шиц Е.Ю. и др. Характерные закономерности в составе и структуре гидратов природных газов месторождений Якутии // SOCAR Proceedings. – 2015. – № 3. – С. 4–8.
5. Нестеров А.Н. Кинетика и механизм гидратообразования газов в присутствии поверхностно-активных веществ. Дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.04. – Тюмень: ИКЗ СО РАН, 2006. – 279 с.
6. Нестехиометрические соединения / Под ред. Л. Манделькорна. – М.: Химия, 1971. – 608 с.
7. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. – М.: Недра, 1974. – 204 с.
8. Сулин В.А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод. – М.: АН СССР, 1948. – 106 с.
9. Якуцени В.П., Жарков А.М. Нетрадиционные источники природных газов: перспективы и проблемы их освоения // Геология нефти и газа. – 2012. – № 6. – С. 63–78.