

УДК 553.981

## ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ИМИТИРУЮЩИХ ПЛАСТОВЫЕ ФЛЮИДЫ

Калачева Л.П., Рожин И.И., Федорова А.Ф.

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

В работе изучено влияние минерализации растворов хлоридов натрия и кальция на процессы образования и разложения гидратов природного газа. В растворах электролитов с увеличением минерализации гидраты образуются при более высоком давлении, чем в дистиллированной воде. Визуальное наблюдение гидратов, полученных из растворов разных по своей химической природе солей, показало, что образуются гидраты разные по текстуре: из растворов хлорида натрия образуются гранулярные, а из растворов хлорида кальция – слоистые гидраты. Изучение диссоциации гидратов разной текстуры, показывает, что в обоих случаях рост минерализации растворов приводит к увеличению скорости разложения гидратов. Скорость разложения гранулярных гидратов выше скорости разложения слоистых. Также установлено, что гранулярные гидраты в отличие от слоистых содержат больший по объему и более жирный газ.

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

## THE DEPENDENCE STUDY OF THE NATURAL GAS HYDRATES FORMATION AND DECOMPOSITION PROCESSES FROM THE CHEMICAL NATURE OF THE ELECTROLYTE SOLUTIONS, SIMULATING STRATUM FLUIDS

Kalacheva L.P., Rozhin I.I., Fedorova A.F.

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

In this paper the mineralization influence of sodium and calcium chlorides on the natural gas hydrates formation and decomposition processes was studied. With increasing of the electrolyte solution mineralization hydrates are formed at a higher high pressure than in distilled water. Visual observation of hydrates obtained from salt solutions of different chemical nature showed that the hydrates have different textures: granular forms from solutions of sodium chloride and layered hydrates from solutions of calcium chloride. The study of hydrate dissociation of different textures shows that the high mineralization of solutions leads to increasing of the hydrate decomposition rates. The decomposition rate of granular hydrates is higher than that of layered hydrates. Also it is established that granular hydrates contain a greater volume and a fat gas in comparison with layered hydrates do.

**Keywords:** natural gas hydrates, mineralization of solutions, processes of hydrate formation and decomposition

К настоящему времени установлено, что около 98% залежей газогидратов являются аквамаринными и сосредоточены на шельфе и континентальном склоне Мирового океана. Это связано с тем, что дно мирового океана характеризуется наиболее благоприятным для гидратообразования сочетанием температуры и давления, создающим на 90% его площади условия для формирования зон гидратообразования [1]. Аквамаринные гидраты находятся в равновесии с морской водой, основным компонентом которой является хлорид натрия. Несмотря на то, что хлорид натрия является одним из наиболее исследованных термодинамических ингибиторов гидратообразования, недостаточно изучено его влияние на диссоциацию газовых гидратов [5].

### Цель исследования

Целью работы является изучение процессов образования и разложения, а также

свойств синтезированных гидратов в зависимости от химической природы растворов солей, имитирующих составы пластовых вод.

### Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись гидраты природного газа, синтезированные в растворах хлоридов натрия и кальция. Составы природного газа и растворов хлорида кальция, использованных для гидратообразования, представлены в работе [3]. Концентрации растворов хлорида натрия составляли 5, 10 и 15%, что соответствует общей минерализации растворов 51,8; 107,1 и 166,3 г/л.

Так как увеличение минерализации растворов приводит к смещению трехфазного равновесия «газ-гидрат-вода», для постановки экспериментов были рассчитаны равновесные условия гидратообразования в зависимости от минерализации растворов электролитов. На рис. 1 видно, что с увеличением минерализации растворов электролитов повышаются равновесные давления при заданной температуре и понижаются температуры гидратообразования при заданном давлении вследствие снижения активности

воды (табл. 1). Поскольку активность воды в водных растворах хлорида кальция ниже, чем в водных растворах хлорида натрия, равновесные кривые гидратообразования для растворов хлорида кальция располагаются выше (рис. 1).

**Таблица 1**  
Активность воды в растворах электролитов в зависимости от концентрации [4]

$\omega, \%$	5	10	15
NaCl	0,9934	0,9868	0,9803
CaCl <sub>2</sub>	0,9755	0,9450	0,8986

Гидраты природного газа получали в камерах высокого давления (объем 1000 см<sup>3</sup>) в статических условиях при температуре 278 К и заведомо высоком давлении 19,6 МПа, чтобы не производить дополнительную заправку камер исходным природным газом. Изотермические условия гидратообразования обеспечивались термостатируемой холодильной камерой. Синтез гидратов осуществляли не менее двух раз, так как параллельно с исследованием процессов образования и разложения визуально изучали текстуру полученных гидратов. Детальное описание экспериментальной установки, а также методик получения гидратов и их диссоциации приведены в [2].

#### Результаты исследования и их обсуждение

Кривые зависимости давления в камере от времени при образовании гидратов в разных жидких фазах приведены на рис. 2. На всех кривых можно выделить несколько

участков. Первый участок быстрого падения давления от 0 до 4 часов соответствует уменьшению температуры внутри камеры до температуры эксперимента. На втором участке от 4 до 20 часов происходит замедление падения давления из-за достижения 5 °С внутри камеры. В конце данного участка начинается гидратообразование. Основная часть гидрата природного газа образуется на третьем участке (от 20 часов до конца эксперимента). Поэтому на третьем участке давление падает за счет перехода природного газа из газовой фазы в гидратную. На рис. 2 видно, что в растворах электролитов с увеличением минерализации процесс гидратообразования заканчивается при более высоком конечном давлении, чем в дистиллированной воде. Следует отметить, что в растворах хлорида натрия гидратообразование на стационарный режим выходит медленнее, чем в растворах хлорида кальция, за исключением 15% раствора. Снижение скорости гидратообразования с увеличением минерализации растворов электролитов по сравнению с чистой водой можно объяснить понижением растворимости компонентов природного газа в растворах.

По сравнению с гидратообразованием в растворах хлорида кальция [3], гидраты, образованные в растворах хлорида натрия, содержат больше газа (табл. 2).

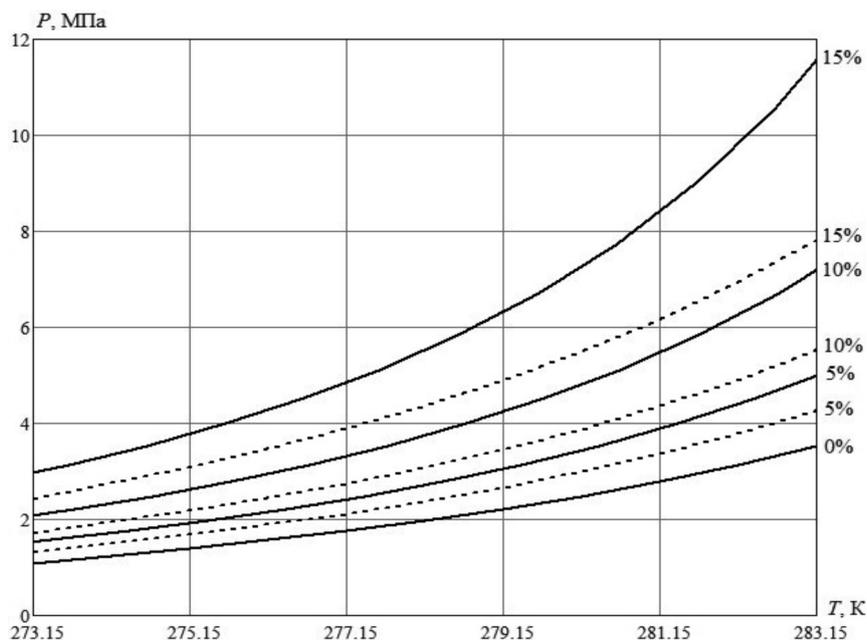


Рис. 1. Равновесные условия гидратообразования природного газа в зависимости от концентрации растворов хлорида натрия (пунктирные кривые) и хлорида кальция (сплошные кривые)

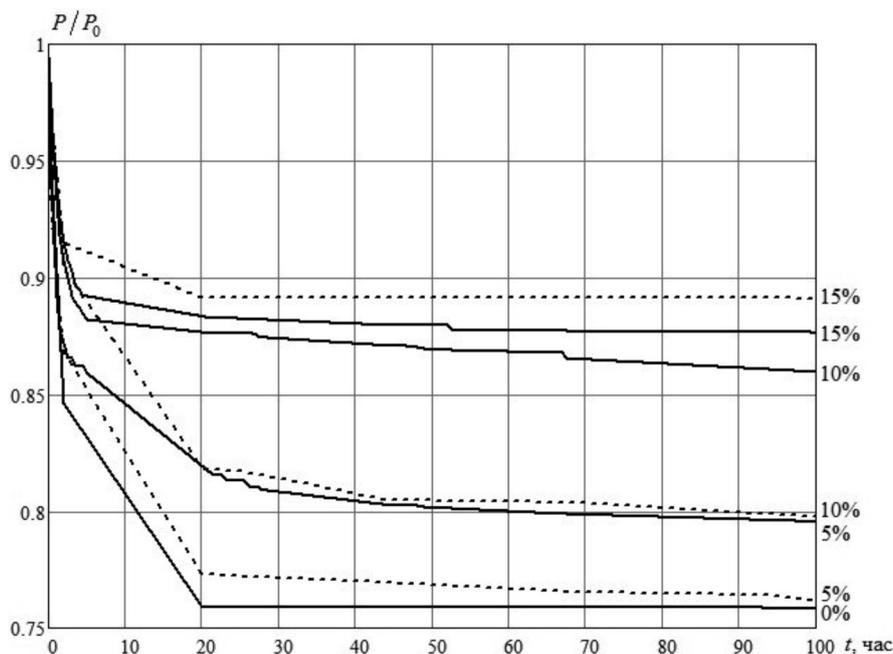


Рис. 2. Изменения давления при образовании гидратов из растворов электролитов, нормированные на начальное давление гидратообразования (пунктирные кривые – для растворов хлорида натрия, сплошные кривые – хлорида кальция)

**Таблица 2**  
Зависимость изменения давления при гидратообразовании и объема газа в гидратах от минерализации растворов хлорида натрия

Минерализация, г/л	51,8	107,1	166,3
$\Delta P$ , МПа	4,11	3,88	2,25
$V_{\text{газа в гидрате}}$ , л	11,7	5,4	1,7

**Таблица 3**  
Компонентный состав газов в гидратах в зависимости от минерализации растворов хлорида натрия

Компонент	Минерализация раствора, г/л		
	51,8	107,1	166,3
Метан	76,84	70,50	69,45
Этан	15,26	16,28	13,47
Пропан	7,01	11,62	15,22
Изобутан	0,53	1,07	1,54
Н-бутан	0,21	0,25	0,21
Средняя молекулярная масса газа	20,39	22,04	22,86

Исследование компонентного состава газа, полученного при разложении гидратов, свидетельствовало об образовании гидратов структуры КС-II (табл. 3). Как и в слу-

чае с гидратообразованием в растворах хлорида кальция, с увеличением минерализации растворов хлорида натрия содержание метана в гидратном газе уменьшается, а этана – увеличивается за исключением гидратов, полученных из 15% раствора. При гидратообразовании в более минерализованном растворе преимущественно концентрируются более тяжелые компоненты природного газа (пропан и изобутан), соответственно возрастает молекулярная масса гидратного газа.

Для исследования текстуры гидратов камера высокого давления в параллельном эксперименте была вскрыта без разложения гидратов. Визуальное наблюдение гидратов, полученных из растворов разных по своей химической природе солей, показало, что образовались гидраты разные по текстуре: из растворов хлорида натрия образуются гранулярные, а из растворов хлорида кальция – слоистые гидраты. По-видимому, на текстуру гидратов влияет разная кристаллическая решетка твердых хлоридов. Хлорид натрия образует кристаллы с кубической гранецентрированной решеткой, а хлорид кальция представляет собой ромбические кристаллы.

Гидраты, образованные в растворах хлорида натрия, представляли собой либо монолит из слипшихся мелких гранул одинакового размера, либо отдельные ку-

ски также гранулярной текстуры (рис. 3), тогда как из растворов хлорида кальция были получены гидраты слоистой структуры [3]. С увеличением минерализации растворов объемы синтезированных гидратов уменьшились. Такая закономерность наблюдается для гидратов, полученных как из растворов хлорида натрия, так и из растворов хлорида кальция. Установлено, что гранулярные гидраты (табл. 3) в отличие от слоистых [3] содержат более жирный газ.

Кинетику разложения гидратов изучали измерением объемов газов, выделяющихся

при их разложении в зависимости от времени. При разложении гидратов были получены разные объемы газов, которые зависят от минерализации растворов и текстуры гидратов. Гранулярные гидраты (табл. 3) содержали больше газа, чем слоистые [3].

Кинетические кривые (рис. 4), полученные при диссоциации гидратов разной текстуры, показывают, что в обоих случаях рост минерализации растворов приводит к увеличению скорости разложения гидратов. Скорость разложения гранулярных гидратов выше скорости разложения слоистых (табл. 4).



Рис. 3. Фотографии гидратов, полученных из растворов хлорида натрия с концентрациями: а – 5%; б – 10%; в – 15%

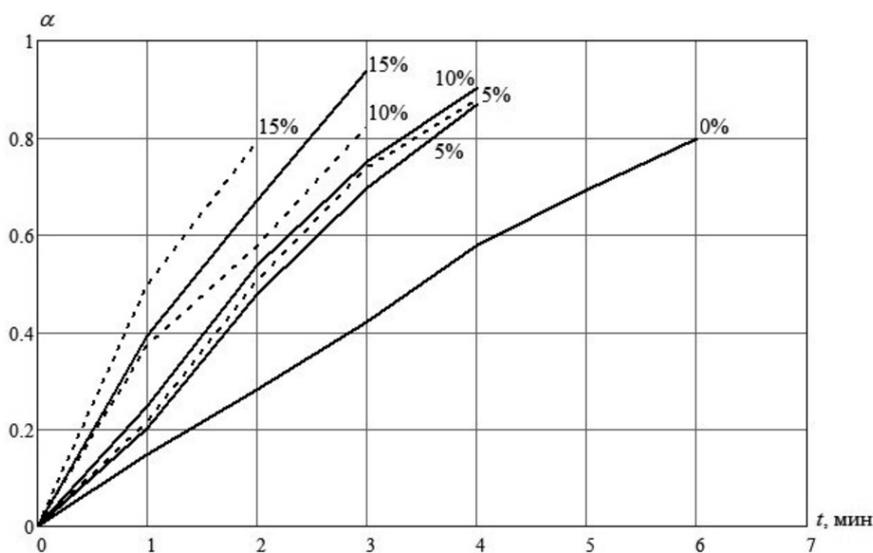


Рис. 4. Кинетика разложения гидратов, синтезированных из разных жидких фаз (пунктирные кривые – в растворах хлорида натрия, сплошные кривые – хлорида кальция)

**Таблица 4**

Константы скоростей разложения гидратов, синтезированных в разных жидких фазах

Электролит	Концентрация, % масс.			
	0	5	10	15
NaCl	0,1353	0,2282	0,2674	0,3967
CaCl <sub>2</sub>		0,2234	0,2309	0,3089

### Выводы

Проведенные экспериментальные исследования показали, что химическая природа солей влияет на процессы образования и разложения, а также на текстуру гидратов природного газа. Образование гидратов в растворах хлорида натрия протекает медленнее, чем в растворах хлорида кальция. Установлено, что в растворах хлорида натрия образуются гранулярные, а в растворах хлорида кальция – слоистые гидраты. В гранулярных гидратах концентрируется больший объем природного газа с большей средней молекулярной массой. Изучение кинетики разложения гидратов, полученных из разных жидких фаз, показало, что гранулярные гидраты разлагаются медленнее, чем слоистые. С увеличением мине-

рализации растворов скорость разложения обоих типов гидратов возрастает.

### Список литературы

1. Глумов И.Ф. Газовые гидраты Мирового океана // Геология и полезные ископаемые мирового океана. – 2005. – № 2. – С. 30-40.
2. Калачева Л.П. Механохимические превращения синтетических гидратов природного газа: дис. ... канд. хим. наук. – Томск: ИХН СО РАН, 2010. – 109 с.
3. Калачева Л.П., Федорова А.Ф., Портнягин А.С. Изучение влияния минерализации модельной пластовой воды хлор-кальциевого типа на процессы образования и разложения гидратов природного газа // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 6-4. – С. 719-722.
4. Справочник химика. Под ред. Б.П. Никольского. – Л: Химия, 1965. – Т. 3. – 1080 с.
5. Mimachi H. Dissociation behaviors of methane hydrate formed from NaCl solutions // Fluid Phase Equilibria. – 2016. Vol. 413. – P. 22-27.