TECHNICAL SCIENCES

СВОЙСТВА ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА, ПОЛУЧЕННЫХ В МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОКАРБОНАТНО-НАТРИЕВОГО ТИПА

Калачева Л.П., Портнягин А.С.

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

В работе изучены процессы образования/диссоциации гидратов природного газа в модельных растворах гидрокарбонатно-натриевого типа в зависимости от их концентрации. Полученные гидраты представляют собой непрозрачные белые твердые вещества, внешним видом напоминающие прессованный снег. Микроисследования образцов гидратов показали дендритный рост кристаллов. Процесс диссоциации гидратов характеризуется разной формой кинетических кривых «степень превращения – время» в зависимости от температуры. При разложении гидратов при температуре 278 К получены сигмоидные кривые без периода индукции. А диссоциация гидратов при T = 298 К описывается сигмоидной кривой без периода индукции, на которой период ускорения значительно короче периода замедления. Анализ кинетических данных по уравнению Ерофеева показал, что разложение гидратов при низкой температуре протекает в диффузионной, а при высокой – в кинетической области.

Ключевые слова: гидраты природного газа, минерализация растворов, процессы образования и разложения гидратов, морфология кристаллов, кинетика процесса разложения

PROPERTIES OF NATURAL GAS HYDRATES SYNTHESIZED IN MODEL HYDROCARBONATE-SODIUM TYPE SOLUTIONS

Kalacheva L.P., Portnyagin A.S.

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

The study of formation/dissociation of natural gas hydrates in model hydrocarbonate-sodium type solutions was conducted depending on their concentration. The synthesized hydrates were opaque white solids resembling pressed snow. Micro-studies of hydrate samples showed dendritic growth of the crystals. The process of hydrates dissociation was characterized by a different form of the kinetic curves in coordinates «transformation degree – time» depending on the temperature. When the hydrates were decomposed at 278 K the sigmoid curves were obtained without an induction period. A dissociation of hydrates at T = 298 K was described by a sigmoid curve without an induction period, on which the acceleration period is much shorter than the deceleration period. The analysis of the kinetic data by the Erofeev equation showed that the decomposition of hydrates at low temperature proceeds in diffusion region, and at high temperature in the kinetic region.

Keywords: natural gas hydrates, solution mineralization, hydrate formation and decomposition processes, crystal morphology, kinetics of decomposition

Пластовые воды месторождений Якутии по классификации В.А. Сулина [1] относятся к двум генетическим типам: хлоридно-кальциевому И гидрокарбонатно-натриевому. Если пластовые воды хлоридно-кальциевого типа относятся к высокоминерализованным, то гидрокарбонатно-натриевые воды характеризуются невысокой концентрацией [2]. В пределах Средневилюйского газоконденсатного месторождения выделяют четыре гидрогеологических комплекса: верхнепермский, нижнетриасовый, среднетриасово-нижнеюрский, среднеюрско-меловой. На границе юрских и триасовых отложений происходит смена гидрокарбонатно-натриевого типа вод (группа гидрокарбонатная, подгруппа натриевая) на хлоридно-кальциевый (группа хлоридная, подгруппа натриевая). Минерализация вод в юрских отложениях изменяется от 2,24 до 20,47 г/л, а в триасовых от 18,69 до 70,42 г/л (табл. 1).

Процессы образования/разложения гидратов природного газа в растворах хлоридно-кальциевого типа в зависимости от вида преобладающего катиона и их свойства были рассмотрены в [3–4].

Целью настоящей работы является получение гидратов природного газа и исследование их свойств в зависимости от концентрации модельных растворов, имитирующих пластовые воды гидрокарбонатно-натриевого типа.

Материалы и методы исследования

Для получения и исследования свойств гидратов были приготовлены модельные растворы гидрокарбоната натрия с концентрациями 0,25; 0,5; 1 и 2%, что соответствует минерализации пластовых вод Средневилюйского месторождения. Состав природного газа, использованного для получения гидратов, приведен в табл. 2. Средняя молярная масса газа – 17,29 г/моль, относительная плотность по воздуху – 0,596.

Получение гидратов проводили в установке закрытого типа в статических условиях одновременно в четырех камерах высокого давления. Каждая камера (рис. 1) представляет собой стальной стакан (1) объемом 1000 см³, закрывающийся сверху стальной крышкой (2) с образцовым манометром (3) типа

УДК 553.981

INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED AND FUNDAMENTAL RESEARCH № 10, 2017 МО-160 (класс точности 0,4) и вентилем (4) для ввода газа. В камеры загружали по 100 мл растворов разной концентрации (5) и из баллона (6) подавали природный газ до давления 8 МПа. Далее заправленные камеры для гидратообразования помещали в термостат при температуре 278 К. Окончание процесса гидратообразования в водных растворах фиксировали по постоянству давления в камерах высокого давления.

Для визуального исследования текстуры гидратов камеры вскрывали без разложения гидратов. Микрофотографии образцов гидратов сняты с помощью дисперсионного микроскопа комбинационного рассеяния SENTERRA фирмы Bruker, основанного на оптическом микроскопе Olympus BX51. Полное увеличение образца определяется оптическим 10-кратным увеличением окуляра и используемым объективом.

Для изучения кинетических параметров процесса диссоциации гидратов и определения объема газа, заключенного в гидрат, проводили их разложение при двух температурах, равных 278 и 298 К. На рис. 2 представлена схема установки, собранная для проведения экспериментов по разложению синтезированных гидратов. После окончания процесса гидратообразования, камеры (1) вынимали из термостата и остаточное давление спускали до атмосферного. Далее камеру помещали в термостат (2), подсоединяли к газосчетчику барабанного типа ГСБ-400 (3). Если требовался отбор проб газа для исследования компонентного состава, к установке присоединяли газовую бюретку (4) с расширительной емкостью (5). Объем газа, выделяющегося при разложении гидратов, измеряли через каждую минуту.



Рис. 1. Камера высокого давления и процедура ее заправки природным газом: 1 – стальной стакан; 2 – крышка; 3 – образцовый манометр; 4 – заправочный вентиль; 5 – раствор; 6 – баллон с природным газом

Таблица 1

Возраст	Интервал	Ионный состав, мг/л					М,	Генетический				
пород	перфора-	Cl-	SO ²⁻	$HCO^{-} + CO^{2-}$	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ K ⁺		г/л	тип вод, группа,		
-	ции, м		504	11003 1003						подгруппа		
P,	3067-3094	42029	4	1177	1713	875	24402		24402		70,42	Хлоридно-каль-
-										циевая, хлорид-		
										ная, натриевая		
T ₁	2994–3018	27991	15	564	3493	652	131	13194		45,98 «		
T ₁	2579–2592	22209	Не обн.	915	1343	300	12621		37,39	«		
$T_1 = I$	2479–2483	20561	252	220	1314	227	11586		34,16	«		
$T_1 = II$	2761–2764	21209	220	154	1691	284	11440		35,11	«		
$T_1 = III$	2608–2612	26556	25	54	4685	69	11772		43,26	«		
T ₂₋₃	2006-2017	16005	17	195	978	126	9088		26,41	«		
Τ.,	1936-1955	9905	72	1606	128	46	6871		18,69	Гидрокарбонат-		
2-3									-	но-натриевая,		
										гидрокарбонат-		
										ная, натриевая		
J	1616–1620	9579	следы	3389	69	42	736	51	20,47	«		
J ₁ , I + II	1668–1678	10141	следы	1620	95	33	70	16	18,95	«		
J ₃ , I	1088–1097	175	Не обн.	1419	9	1,09	63	6	2,24	«		

Минерализация пластовых вод Средневилюйского месторождения [2]

Таблица 2

Состав природного газа Средневилюйского ГКМ

Компонент	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	$i-C_4H_{10}$	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	CO ₂	N ₂
Концентрация, % мол.	92,7	5,24	1,21	0,10	0,12	0,05	0,58



Рис. 2. Схема установки для разложения гидратов природного газа: 1 – камера высокого давления; 2 – термостат; 3 – газовый счетчик барабанного типа ГСБ-400; 4 – газовая бюретка; 5 – расширительная емкость газовой бюретки

Результаты исследования и их обсуждение

Процесс гидратообразования в растворах гидрокарбоната натрия зависит от концентрации растворов, что видно из рис. 3, где представлены кривые изменения давления природного газа в замкнутых камерах вследствие образования гидратов. На начальном этапе процесса гидратообразования, который во всех экспериментах длится 4-5 часов, происходит снижение давления внутри камер до температуры 278 К, так как заправку камер природным газом осуществляли при комнатной температуре. Далее на кривой следует участок, который можно охарактеризовать процессом интенсивного гидратообразования, который длится с 5 часов до 1,5 суток от начала наблюдения и сопровождается значительным снижением давления газа-гидратообразователя. На последнем продолжительном участке интенсивность гидратообразования падает. Когда происходит полное превращение растворов в гидраты, падение давления практически останавливается. Из рис. 3 видно, что с увеличением минерализации растворов процесс гидратообразования заканчивается при более высоком конечном давлении. Повторение экспериментов показало, что гидратообразование практически полностью заканчивается на 5-ые сутки.

Гидраты, образованные природным газом в растворах гидрокарбоната натрия, представляют собой непрозрачные твердые вещества белого цвета, похожие на прессованный снег (рис. 4, a, δ). По мере увеличения концентрации гидрокарбоната натрия в исходном растворе наблюдается тенденция к упрочнению надмолекулярной структуры гидратов. Так, из рис. 4, *а* видно, что гидрат, образованный в растворе гидрокарбоната натрия с концентрацией 0,25%, имеет неправильную форму, сложенную из множества сегментов нитевидной формы. Если рост гидрата в 0,25% растворе происходит во всем свободном объеме камеры, то, с увеличением концентрации растворов гидрокарбоната натрия от 0,5% до 2% (рис. 4, δ), рост гидратов преимущественно наблюдается вдоль поверхности стенок камеры с уплотнением гидратов по мере приближения к металлической стенке камеры.

Морфология (форма роста) кристаллогидратов газов может быть весьма разнообразной. Форма образующихся гидратов газов зависит от состава газа и воды, давления и температуры, динамики процесса роста кристаллов. При статических условиях образования гидратов характерен рост монокристаллов или колоний игольчатых кристаллов и нитевидных кристаллов-вискеров в зависимости от состава газа-гидратообразователя. Кристаллогидраты, образованные смесью газов, обычно содержат элементы форм гидратов отдельных компонентов [5]. Исследование микроструктуры гидратов, полученных в растворах гидрокарбоната натрия, показало, что они представляют собой колонии объемных дендритов (рис. 4, в). Кристаллы гидратов природного газа ветвятся и расходятся в разные стороны. Такие дендриты образуются при ускоренной или стесненной кристаллизации в неравновесных условиях. А если рост кристаллов идет слоями, то рост дендритных кристаллов может происходить в случае, если скорость заполнения слоев меньше скорости их образования.

INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED AND FUNDAMENTAL RESEARCH № 10, 2017



Рис. 3. Кривые газопоглощения при образовании гидратов природного газа в растворах гидрокарбоната натрия, нормированные на начальное давление



Рис. 4. Гидраты природного газа, полученные в растворах гидрокарбоната натрия: а) с концентрацией 0,25%; б) с концентрацией 2%; в) микрокристаллы



Рис. 5. Кинетические кривые разложения гидратов природного газа

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНЫХ И ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ № 10, 2017

T	ഹ്	THE R	 10	2
	au	11	цa	J

Кинетические п	араметры	реакции	разложения	гидратов
----------------	----------	---------	------------	----------

Концентрация растворов NaHCO ₃ ,%		0,25	0,5	1	2
V _∞ , л	278 К	15,3	12,685	7,39	11,98
	298 К	17,77	18,86	18,43	16,20
п	278 К	0,722	0,7535	0,7637	0,9429
	298 К	1,2132	1,0264	1,0146	1,1585
<i>k</i> , мин ⁻¹	278 К	0,0479	0,0447	0,0741	0,0421
	298 К	0,0739	0,0656	0,0762	0,0633

Кинетические параметры процесса диссоциации гидратов были найдены на основании степени их превращения α . За степень превращения принято считать отношение объема газа V_t , измеренное к моменту времени t, к объему газа V_{∞} , выделившегося при полном разложении гидрата:

 $\alpha = \frac{V_t}{V_{\infty}}$ [6]. Объемы газов, полученные при

полном разложении гидратов, в зависимости от температуры приведены в табл. 3. Кинетические кривые «степень превращения – время» представляют собой сигмоидные кривые, форма которых зависит от температуры (рис. 5). При разложении гидратов при температуре 278 К получены сигмоидные кривые без периода индукции. А диссоциация гидратов при T = 298 К характеризуется сигмоидной кривой без периода индукции, на которой период ускорения реакции разложения значительно короче периода замедления.

Анализ кинетических данных по уравнению Ерофеева [7] показал, что значение постоянной *n* зависит от температуры (табл. 3). В случае разложения гидратов при температуре 278 К значения *n* меньше, а при T = 298 К больше единицы. Процесс диссоциации гидратов при низкой температуре протекает в диффузионной области, а при высокой – в кинетической области. Константы скоростей разложения гидратов *k* увеличиваются с повышением температуры.

Выводы

Изучены процессы роста и разложения гидратов природного газа в зависимости от минерализации модельных растворов, имитирующих пластовые воды Средневилюйского газоконденсатного месторождения. Установлено, что равновесные условия гидратообразования достигаются быстрее в более минерализованных растворах. Полученные гидраты природного газа представляют собой белые плотные твердые вещества. Микроисследования образцов гидратов показали дендритный рост кристаллов. Разложение гидратов при разных температурах характеризуется разной формой сигмоидных кривых, что показывает изменение механизма диссоциации с повышением температуры.

Список литературы

1. Сулин В.А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод. – М.: АН СССР, 1948. – 106 с.

2. Воды нефтяных и газовых месторождений СССР: Справочник / под ред. Л.М. Зорькина. – М.: Недра, 1989. – 382 с.

3. Калачева Л.П. Исследование свойств гидратов природного газа, полученных из растворов, имитирующих пластовые воды / Л.П. Калачева, А.Ф. Федорова // Нефтегазохимия. – 2016. – № 4. – С. 56–58.

4. Калачева Л.П. Изучение влияния минерализации модельной пластовой воды хлор-кальциевого типа на процессы образования и разложения гидратов природного газа / Л.П. Калачева, А.Ф. Федорова, А.С. Портнягин // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 6–4. – С. 719–722.

5. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. – М.: Недра, 1974. – 208 с.

Нестеров А.Н. Кинетика и механизм гидратообразования газов в присутствии поверхносто-активных веществ: дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.04. – Тюмень: ИКЗ СО РАН, 2006. – 279 с.

7. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1974. – 224 с.