

ИННОВАЦИОННОЕ НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЕ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

**А.Е. Воробьёв, В.П. Малюков,
Ч.Ц. Рыгзынов**

Кафедра нефтепромысловой геологии,
горного и нефтегазового дела
Инженерный факультет
Российский университет дружбы народов
ул. Орджоникидзе 3, Москва, Россия, 115419

Описано экспериментальное исследование образования газовых гидратов из газовой смеси при термодинамических условиях, характерных для донных условий озера Байкал. Проведено сравнение процессов гидратообразования в лабораторных условиях и в естественных условиях озера Байкал.

Ключевые слова: газовые гидраты, наноструктуры, термодинамические параметры, химический состав газа, озеро Байкал, процесс гидратообразования, эксперименты.

Газовые гидраты относятся к клатратным соединениям, представляющим собой молекулы низкомолекулярных материалов, обычно газов (молекулы-гости), заключенных в полости водного кристаллического каркаса. Это позволяет рассматривать газовые гидраты как объединение наноразмерных объектов (наноструктуры). Известны структуры газовых гидратов с шестью возможными полостями, в которых может помещаться молекула-гость [2; 6]. Простейшая структура КС-I (кубическая структура I), которую имеет гидрат природного газа, представлена на рис. 1.

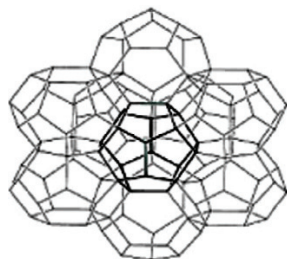


Рис. 1. Изображение кубической структуры I:
жирные линии — D-полости, окруженные T-полостями

Для распространенного гидрата метана фазовые диаграммы [8] получены в широком интервале давлений (рис. 2). Газовые гидраты могут претерпевать фазовое превращение из одной структуры в другую. При изменении термодинамических параметров гидраты могут существовать и вне типичных областей устойчивости.

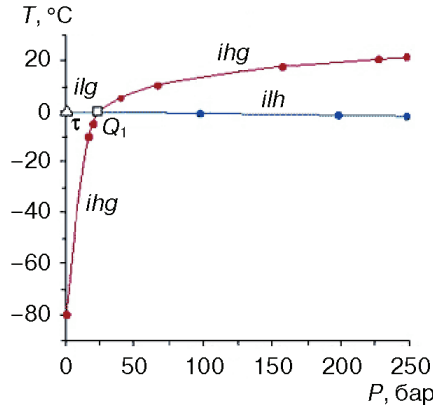


Рис. 2. Фазовая диаграмма гидрата метана

Q_1 — четырехфазное невариантное равновесие (*ilh*); *i* — лед, *l* — жидкая водная фаза;
h — гидратные фазы КС-I; *g* — газовая (флюидная) фаза (фазы расположены в порядке возрастания в них содержания метана); τ — трехфазное невариантное равновесие (*ilg*) в унарной системе «вода»

Зависимость между давлением и температурой образования гидратов (рис. 3) обычно изображается диаграммой гетерогенного состояния в координатах P-T [7].

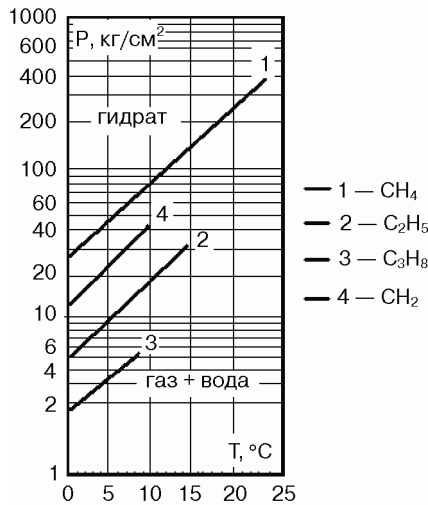


Рис. 3. Условия образования гидратов отдельных газов

Величина запасов природного газа в газогидратной форме многократно превосходит ресурсы традиционного природного газа, что позволяет считать газовые гидраты одним из наиболее значительных нетрадиционных источников углеводородов. Основная часть природных газовых гидратов (98%) сосредоточена в акватории мирового океана.

При относительно небольших изменениях термобарических условий (температуры и давления) газовые гидраты разлагаются на воду и газ, что сопровождается неконтролируемым выбросом газа в водную среду и атмосферу. Газовые гидраты служат геохимическим барьером на пути выброса природного газа. Газогидратный слой может служить непроницаемой крышкой для восходящих потоков миграционного газа, генерируемого на больших глубинах. Но при увеличении температуры сами газовые гидраты могут разрушаться с выделением газа [1].

Байкал — единственное в мире озеро, в осадках которого обнаружены газовые гидраты. Это обусловлено большой глубиной озера (до 1640 м) и низкой температурой придонных вод (порядка 3,3 °С), благодаря чему газовые гидраты могут образовываться в осадках с глубинами залегания более 350 м. При этом около 70% площади озера оказывается потенциально гидратоносным.

В результате проведения геофизических исследований были сделаны прогнозные оценки ресурсов газа в гидратах озера Байкал в пределах от $8,8 \cdot 10^{11}$ до $9 \cdot 10^{12}$ м³. В 1997 г. в ходе реализации проекта «Байкал-бурение» с поддонной глубины 121 и 161 м при глубине воды 1400 м получены первые глубинные образцы газовых гидратов — гидратов биогенного метана кубической структуры КС-I. На территории озера Байкал обнаружены углеводороды в газообразном (газ), жидком (нефть) и твердом состоянии — газовые гидраты различных кубических структур.

Сотрудниками Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН (ИО РАН) при исследовании дна озера Байкал с использованием глубоководных обитаемых аппаратов (ГОО) «Мир-1» и «Мир-2» зафиксирован массивный выход газового гидрата на дне Байкала в районе грязевого вулкана Санкт-Петербург. Ранее было известно два места, где газовые гидраты выходят на поверхность донных осадков: в Мексиканском заливе и каньоне Беркли, побережье Каскадии (Канада).

Широкий спектр образования техногенных гидратов и воздействие естественных и техногенных гидратов на окружающую среду и производственные процессы представлены на рис. 4.

Исследования в природных и лабораторных условиях образования и разрушения газовых гидратов имеют большое значение для охраны окружающей среды и надежного функционирования различных производственных процессов.

Так, газогидратный слой, присутствующий в осадках по всему озеру Байкал, представляет собой региональную крышку, препятствующую вертикальной миграции углеводородов. При отсутствии гидратного слоя воды Байкала могли быть перенасыщены метаном и углекислым газом. Неизбежное при этом снижение концентрации кислорода в воде поставило бы под вопрос существование планктона, нектона и бентоса. Таким образом, газогидратный слой на дне озера Байкал выполняет существенную природоохранную функцию.

Изучением различных добавок, которые влияют на условия гидратообразования, занимаются в тюменском Институте криосферы Земли СО РАН, где разработан научно-исследовательский проект по газовым гидратам, в рамках которого сотрудники изучают условия образования и разрушения газовых гидратов.

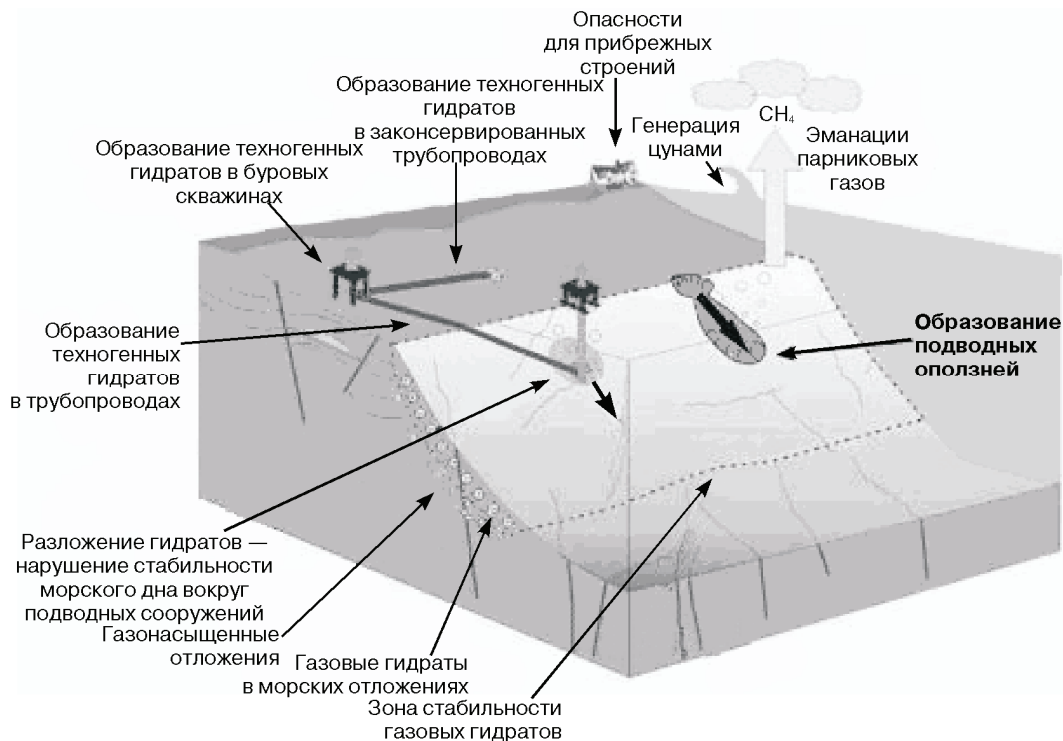


Рис. 4. Воздействие гидратов на окружающую среду и производственные процессы

Химический состав газа из газовых гидратов в значительной степени определяет процессы образования и разрушения газовых гидратов.

В табл. 1 представлен химический состав газа из придонных гидратосодержащих осадков озера Байкал, отобранных в ходе рейса в 2009 г. экспедицией ООО «Газпром ВНИИГАЗ» совместно с ЛИИ СО РАН [3].

Таблица 1

Химический состав газа из чистого газогидрата и гидратосодержащего грунта озера Байкал

Пробы газа	Химический состав, %				Δ13C(CH ₄), ‰
	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂	CO ₂	
Из чистого газогидрата	97,71	0,01	1,78	0,50	-60,1 -60,0 -59,5
Из гидратосодержащего грунта	97,45	0,03	1,84	0,68	-51,7

Для экспериментальных исследований образования газовых гидратов использована установка «Газогидрат-3М» и лабораторный газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2» в лаборатории кафедры физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина [9].

Установка исследования гидратов «Газогидрат-3М» предназначена для изучения газовых гидратов как в двухфазной: «газ — вода», так и в трехфазной смеси: «нефть — газ — вода». Установка дает возможность визуально наблюдать образование и разрушение гидратов в объеме при изотермическом (постоянная темпе-

ратура) или изохорном процессе (постоянный объем), перемешивать исследуемую смесь, моделируя движение жидкости по трубам, осуществлять автоматический сбор данных измеряемых параметров. В состав установки входит пакет ПО и компьютер (рис. 5).

Область применения установки: 1) получение равновесных кривых гидратообразования; 2) испытания ингибиторов гидратообразования; 3) испытания катализаторов гидратообразования; 4) разделение газовых смесей гидратным методом; 5) опреснение солевых растворов; 6) возможность проведения вышеперечисленных работ в насыпной пористой среде.



Рис. 5. Установка исследования газогидратов «Газогидрат-3М»

Ниже приводятся технические характеристики установки «Газогидрат-3М».

Рабочее давление	до 20 МПа
Рабочая температура	от 0 до 30 °С
Точность регулировки температуры	$\pm 0,1$ °С
Объем ячейки (бомбы)	385 см ³
Мешалка: механический привод	(ячейка качается целиком)
Точность измерения давления	0,1% шкалы
Точность измерения объема жидкости	$\pm 0,1$ см ³
Электропитание	~220 В / 50 Гц

На рис. 6 представлена схема установки гидратообразования.

С помощью специальной программы MathCAD в автоматическом режиме производится запись с заданным интервалом 5 сек. основных параметров, а также ведется постоянная видеосъемка за процессом, камерой установленной на фланце ячейки.

В эксперименте требовалось держать температуру внутри ячейки $T_{\text{бом}} = 3$ °С. Для этого с помощью алгоритма в программу MathCAD записали условие о том, что при понижении или повышении от заданной температуры холодильник и мешалка либо включались, либо выключались. Тем самым компьютер в автоматическом режиме регулирует установку без участия при длительной работе экспериментатора.

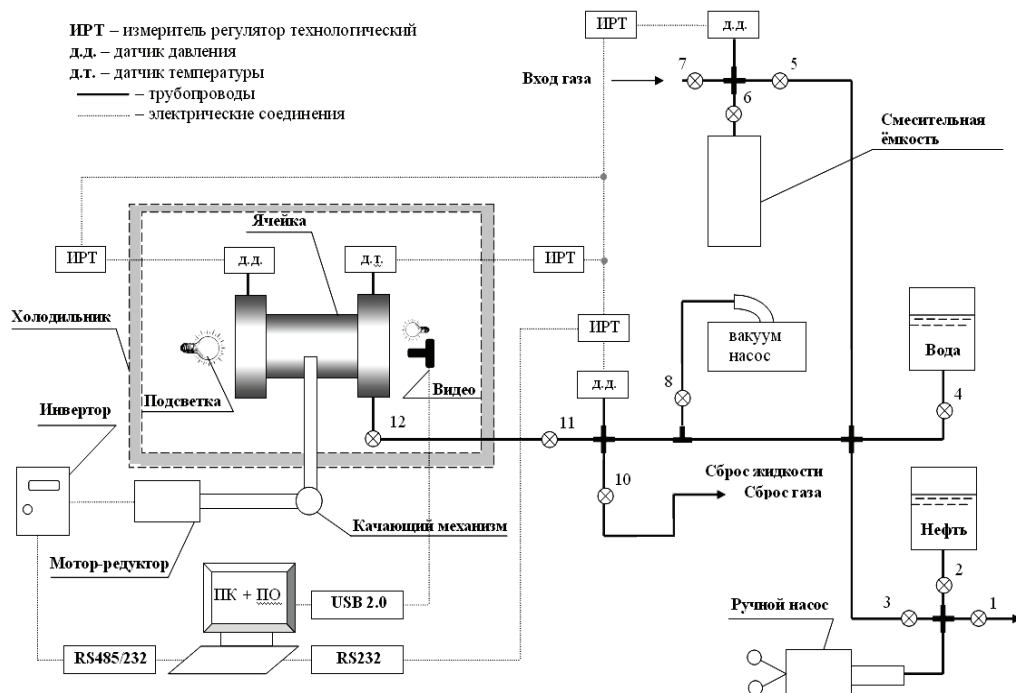


Рис. 6. Схема установки гидратообразования

Для эксперимента была предоставлена газовая смесь с заданным компонентом концентрации: CH_4 (метан) — 81,5%; C_2H_6 (этан) — 10%; C_3H_8 (пропан) — 7%; $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (изобутан) — 1%; C_4H_{10} (н-бутан) — 0,5%.

Ячейка объемом 385 см^3 заполнена на половину объема 185 мл дистиллированной водой.

На рис. 7 показано начало кристаллизации газовой смеси с дистиллированной водой, с начала эксперимента прошло ~ 460 мин. Выделена область образования газогидратной суспензии.

Параметры процесса: температура в ячейке — $3,0 \text{ }^\circ\text{C}$; абсолютное давление в ячейке — 14,66 атм.; температура в холодильнике — $2,96 \text{ }^\circ\text{C}$; качающий механизм — в работе.

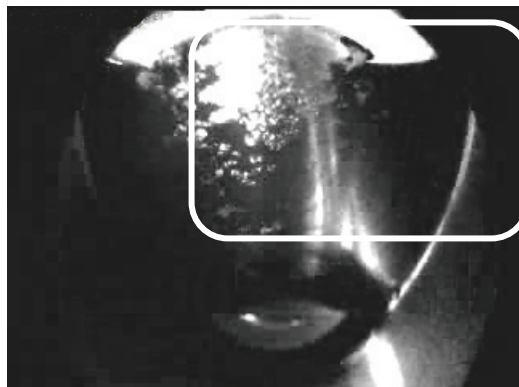


Рис. 7. Начало кристаллизации

На рис. 8 показано продолжение кристаллизации газовой смеси с дистиллированной водой, с начала эксперимента прошло ~480 мин. Наблюдаются образования более крупных желеобразных кристаллогидратов (газогидратная суспензия). Образование кристаллогидрата происходит на границе «вода — газовая смесь». Поверхность ячейки становится мутноватой.

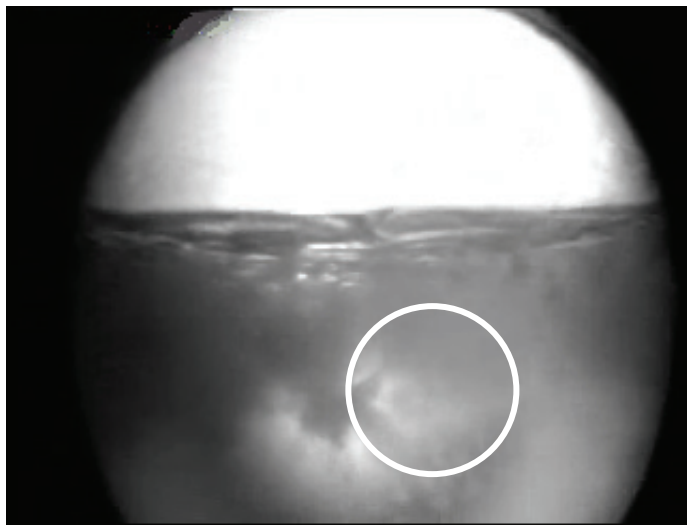


Рис. 8. Процесс гидратообразования:
480 мин. эксперимента

На рис. 9 показано продолжение кристаллизации газовой смеси с дистиллированной водой: с начала эксперимента прошло ~1020 мин. Вода стала прозрачно-чистой. На поверхности плавают кристаллогидраты более плотные, чем ранее. Количество кристаллогидратов: один крупный кристалл $d = 4$ см и маленькие в количестве 4 шт. $d = 1,5$ см.

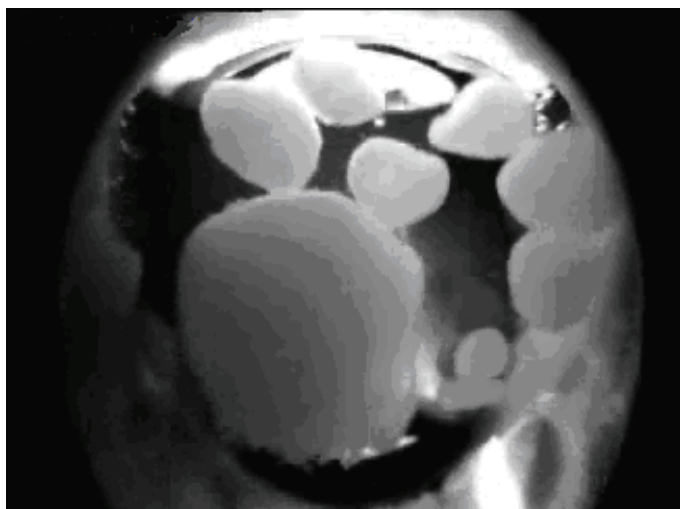


Рис. 9. Процесс кристаллизации:
1020 мин. эксперимента

На рис. 10 показана динамика изменения давления в ячейке за весь период проведения эксперимента.

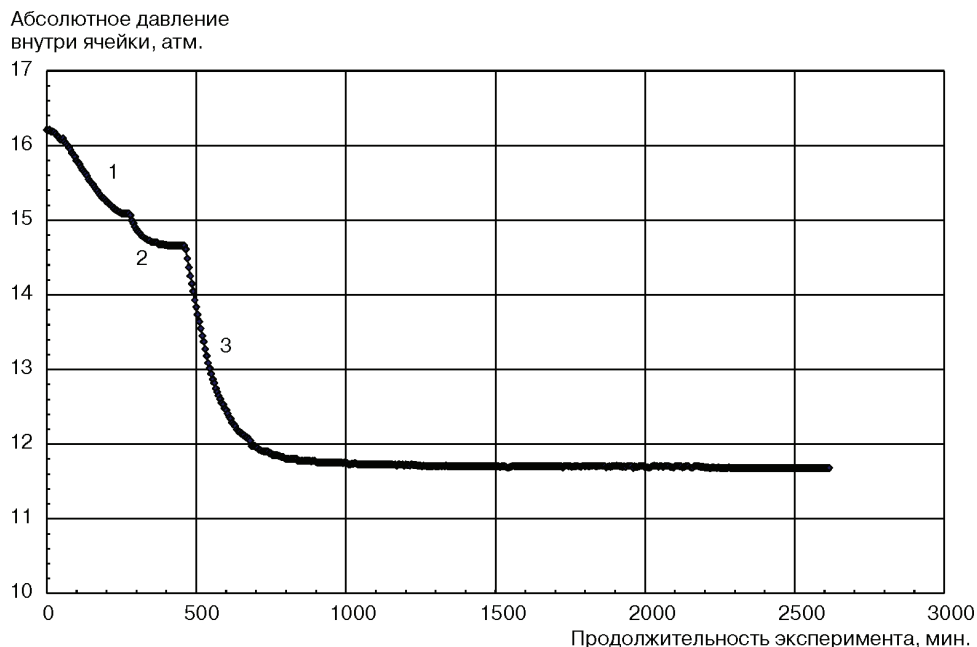


Рис. 10. Динамика изменения давления в ячейке за период проведения эксперимента

В интервале от начала до 280 мин. эксперимента абсолютное давление в ячейке снижалась с 16,21 по 15,07 атм. за счет падения температуры внутри ячейки с комнатной температуры до температуры эксперимента (участок 1 кривой на рис. 10).

Для быстрого образования газогидратов недостаточно только термобарического условия, так как на поверхности образуется пленка газогидрата, которая мешает дальнейшему гидратообразованию вследствие уменьшения скорости диффузии газа к жидкости, необходимо также перемешивание исследуемой среды.

В интервале от 280 до 460 мин. эксперимента при включенном качающем механизме ячейки давление снижается до 14,66 атм., происходит растворение газовой смеси в воде после включения перемешивания (участок 2 кривой на рис. 10).

На 460-й мин. эксперимента наблюдается появление гелеобразного образования на поверхности воды. За 30 мин. с момента кристаллизации весь объем ячейки представляет собой гелеобразную массу (наподобие прокисшего молока).

Давление с момента кристаллизации резко падает с 14,66 до 11,8 атм. за 300 мин. В этом интервале наблюдается образование из сжиженной гелеобразной массы в льдинки (кристаллогидраты) округлой формы $d = 2\text{—}3$ мм (участок 3 кривой на рис. 10).

В интервале от 700 мин. наблюдаются более мелкие кристаллики ($d = 2\text{—}3$ мм), которые присоединяются к более крупным округлой формы кристаллогидратам.

Экспериментальное исследование газовых гидратов позволяет изучить различные стадии гидратообразования в лабораторных и естественных условиях, а также упрочнения газогидратных слоев и создания геохимических барьеров.

Это обусловлено тем, что озеро Байкал располагается в зоне возможных землетрясений. Последнее значительное землетрясение произошло в 1999 г. с интенсивностью в эпицентре 7—8 баллов. На стадии подготовки основного толчка по мере возрастания упругих напряжений в породах происходит образование многочисленных трещин, сопровождающихся возникновением упругих колебаний. При этом происходит ускоренное выделение газов.

В связи с этим исследование процессов образования и разрушения газовых гидратов озера Байкал имеет важное значение для предотвращения осложнений при гидратопроявлениях и охраны окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Воробьев А.Е., Малуков В.П.* Инновационные технологии освоения месторождений газовых гидратов: Учеб. пособие. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: РУДН, 2009.
- [2] *Воробьев А.Е., Малуков В.П.* Наноявления и нанотехнологии при разработке нефтяных и газовых месторождений: Монография. — М.: РУДН, 2009.
- [3] *Воробьев А.Е., Малуков В.П., Рыгзынов Ч.Ц.* Осложнение при гидратопроявлениях в акватории Баренцева моря и озера Байкал: Монография. — М.: РУДН, 2010.
- [4] *Воробьев А.Е., Метакса Г.П., Молдабаева Г.Ж., Чекушина Е.В., Байлагасова И.Л.* Геотермические особенности акваторий в образовании и разрушении газогидратных залежей. — Алматы.: ИГД, 2011.
- [5] *Воробьев А.Е., Молдабаева Г.Ж., Чекушина Е.В., Байлагасова И.Л.* Приборное оснащение и методические сопровождение исследований газогидратов и их залежей. — Алматы: ИГД им. Д.А. Кунаева, 2010.
- [6] *Дядин Ю.А., Гуцин А.Л.* Газовые гидраты // Соровский образовательный журнал. — 1998. — № 3. — С. 55—65.
- [7] *Исаев В.П., Михеев П.В.* Газовые кристаллогидраты озера Байкал // Материалы IV региональной научно-практической конференции «Интеллектуальные и материальные ресурсы Сибири». — Иркутск, 2001. — С. 213—223.
- [8] *Макогон Ю.Ф.* Гидраты природных газов. — М.: Недра, 1974.
- [9] *Семенов А.П., Винокуров В.А.* Разделение смесей метан-пропан с помощью процессов гидратообразования // Технологии нефти и газа. — 2009. — № 6. — С. 43—47.

EXPERIMENTAL STUDY OF FORMATION OF GAS HYDRATES

**A.E. Vorobev, V.P. Malyukov,
Ch.Ts. Rygzynov**

Department of petroleum geology, mining and oil and gas business
Engineering faculty
Peoples' Friendship University of Russia
Ordzhonikidze str., 3, Moscow, Russia, 115419

Considered experimental study of formation of gas hydrates of the gas mixture in the thermodynamic conditions specific to the bottom of the conditions of lake Baikal. The comparison of the processes of hydrate formation in the laboratory and in the natural conditions of lake Baikal.

Key words: gas hydrates, nanostructures, thermodynamic parameters, chemical composition of gas from gas hydrate of lake Baikal, the process of hydrate formation.