

УДК 532-546

ЭФФЕКТ САМОКОНСЕРВАЦИИ ГАЗОГИДРАТОВ

© 2003 г. Ю. Ф. Макогон

Представлено академиком Ф.А. Кузнецовым 09.08.2002 г.

Поступило 15.10.2002 г.

Газогидраты – метастабильный минерал, образующийся соединением молекул воды и газа при определенных давлениях и температурах. Газогидраты часто образуются в технологических системах добычи, транспорта и переработки газов, значительно осложняя их работу. На предупреждение образования гидратов нефтегазовая промышленность затрачивает более двух миллионов долларов ежедневно. Природные газогидраты широко распространены как на Земле, так и на других планетах. Несмотря на то что природные газогидраты широко распространены и содержат огромные ресурсы минеральной энергии, их существование было доказано лишь в середине 60-х годов прошлого столетия [4, 5]. К настоящему времени в мире выявлено более 120 газогидратных залежей с запасами более $500 \cdot 10^{12}$ м³ газа. Накоплен первый опыт разработки газогидратной залежи – Мессояхской, в районе Заполярья Западной Сибири. Опыт освоения Мессояхи послужил катализатором коммерческого освоения газогидратных залежей в мире. Несмотря на большой объем работ, выполненных в многочисленных лабораториях мира, остаются неизвестными многие базовые проблемы природных газогидратов. В данной работе рассматриваются некоторые особенности формирования, стабильного существования и разложения газогидратов в пористых средах. В результате прецизионных экспериментальных исследований фазовых переходов систем газ–вода в пористой среде в условиях гидратообразования нами выявлен эффект самоконсервации газогидратов. Эффект самоконсервации газогидратов имеет не только теоретическое, но и важное практическое значение. Данный эффект в значительной мере будет определять технологии разработки газогидратных залежей.

Впервые эффект самоконсервации газогидрата отмечен нами при исследованиях разложения гидрата в области отрицательных температур. Однако консервация была результатом формирования ячеистого льда из воды, образующейся в

результате разложения гидрата при понижении давления ниже равновесного [1]. Природные газогидраты играли важную роль в формировании Земли, ее гидро- и атмосферы и оказывают серьезное влияние на современную геотектонику [6]. В гидратном состоянии в недрах Земли сосредоточены запасы природного газа порядка $1.5 \cdot 10^{16}$ м³ [7, 8].

На рис. 1 приведена диаграмма распределения минеральных ресурсов Земли. При современном уровне потребления при использовании только 15% потенциальных ресурсов газа, сосредоточенного в недрах Земли в гидратном состоянии, мир будет обеспечен энергией в течение минимум двух столетий. Природные газогидраты значительно влияют на стабильность придонных осадков Мирового океана, на динамику и состав пластовых вод, на газовый баланс гидро- и атмосферы, на климат Земли.

В газогидратной лаборатории Техасского А-М Университета ведутся интенсивные исследования кинетики образования и разложения гидратов как в трубопроводах, так и в пористых средах,

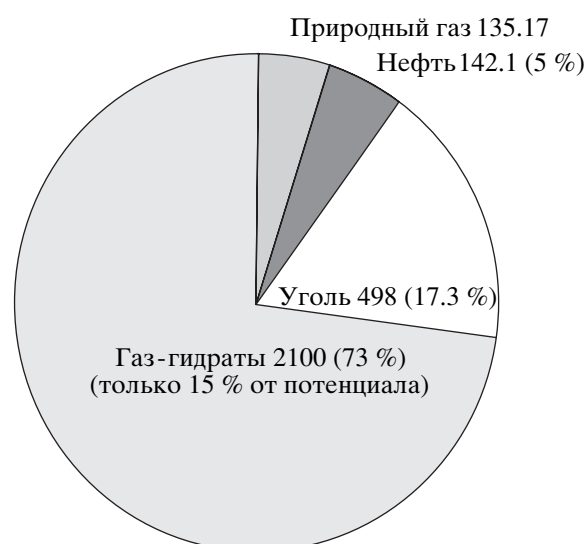


Рис. 1. Извлекаемые запасы минеральной энергии $\times 10^9$ тонн нефтяного эквивалента.

включая реальные керны, отобранные из скважин. Следует подчеркнуть, что пористая среда кардинально меняет условия образования гидратов и условия накопления газогидратных залежей. Особенностью освоения ресурсов газа, сосредоточенного в недрах Земли в твердом гидратном состоянии, является необходимость фазового перевода газа непосредственно в пласте из твердого гидратного состояния в свободное с последующим отбором газа и его транспорта традиционными средствами.

ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования фазовых переходов системы газ–вода в пористой среде в условиях гидратообразования впервые были выполнены в Московском институте нефти и газа им. И.М. Губкина [5]. Полученные результаты явились обоснованием научного открытия, зарегистрированного в Гос. реестре СССР под № 75 [9]. В настоящее время нами выполнен комплекс исследований фазовых переходов систем газ–вода в пористой среде в условиях гидратообразования с использованием современных методов контроля. Исследования проводились на разработанной нами установке с переменным рабочим объемом реактора от 320 – до 1200 см³, давление – до 350 кг/см². Контроль фазовых переходов осуществлялся визуально с использованием микроскопа NIKON дигитал высокого разрешения при одновременном измерении давления и температуры. Давление контролировалось трансдюсерами системы Омега с точностью до 0.05 атм; температура контролировалась в пяти фиксированных точках объема термисторами системы Омега с точностью 0.05°С. Давление в реакторе задавалось прессом системы Раска. Заданная температура обеспечивалась двойной системой внутреннего и внешнего термостатирования с точностью 0.1°С. В качестве пористой среды использовали фракционированный кварцевый песок размером от 40 до 120 меш и реальные керны при заданном водонасыщении от 20 до 75%. В качестве флюида использовали метан высокой частоты – 99.99; и природный газ (типовой состав, мол. %: CH₄ 87.2, C₂H₆ 7.6, C₃H₈ 3.1, *i*-C₄ 0.5, *n*-C₄ 0.8, N₂ 0.4, CO₂ 0.1, C₅H₁₂ 0.3); свежеконденсированная и морская вода (состав морской воды, стандарт США (41.95 г/л), мас. %: NaCl 58.49, MgCl · 6H₂O 24.46, Na₂SO₄ 9.75, CaCl₂ 2.765, KCl 1.645, NaHCO₃ 0.477, KBr 0.238, H₃BO₃ 0.071, SrCl₂ · 6H₂O 0.095, NaF 0.007). Плотность морской воды 1.025 г/см³ при *t* = 15°С, рН 8.2.

Все контролируемые параметры фиксировались и обрабатывались компьютером с интервалом от 20 до 60 с.

Одновременно с контролем давления и температуры фиксировались параметры изменения электросопротивления пористой среды, что позволяло определять не только наличие фазовых переходов, но и динамику гидратонасыщенности в любой точке в заданный момент. Для измерения электросопротивления использовались 10 фиксированных электродов в реакторе.

На рис. 2 приведена принципиальная схема установки для определения условий образования и разложения гидрата в пористой среде. Корпус реактора и все рабочие детали изготовлены из высоколегированной стали. Как показывает опыт, наиболее важным при проведении исследований фазовых переходов в области образования и разложения гидратов в пористой среде является обеспечение изотропного водонасыщения порового пространства. Для этого была разработана специальная методика.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе приведены некоторые результаты определения условий образования и разложения гидрата метана в пористой среде, насыщенной пресной водой. На рис. 3 показана характерная зависимость давления (*ABCDEF*) при изменении температуры (*abcdefg*) во времени. На кривой изменения температуры отмечено два скачка (*bc*) и (*de*). Первый скачок отражает теплоту образования гидрата на разветвленной поверхности контакта газ–вода в порах зерна. Второй скачок соответствует активной сорбции (капиллярной конденсации) паровой воды поверхностью образовавшегося гидрата, после полного перекрытия свободной поверхности контакта газ–вода. При этом уменьшается размер и изменяется структура пор, и, как следствие, резко изменяется капиллярное давление.

В реальных условиях пористой среды капиллярное давление зависит от размера и формы пор, от состава флюида, от величины поверхностного натяжения на границе газ–вода, давления и температуры. Наличие гидрофильной среды сдвигает процесс начала образования гидрата вправо, понижает степень переохлаждения, повышает температуру начала образования гидрата.

Величина капиллярного давления, развиваемого в пористой среде, определяется формулой Жюрена

$$-\Delta P = \frac{2\sigma \cos \theta}{r}, \quad (1)$$

где σ – величина поверхностного натяжения на границе газ–вода; θ – краевой угол смачивания в поровом пространстве; r – радиус капилляра. Величина поверхностного натяжения системы газ–вода

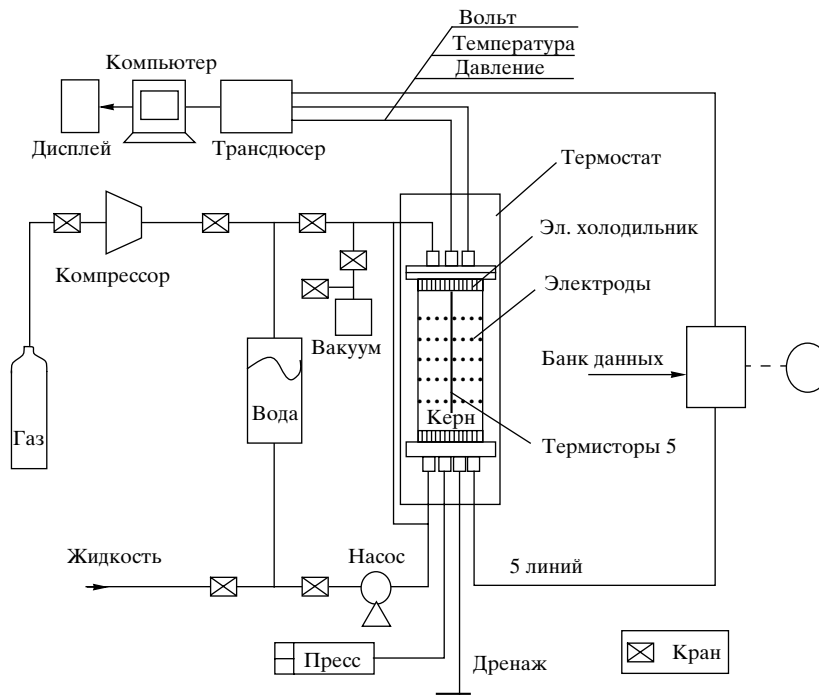


Рис. 2. Схема установки для исследования фазовых переходов в пористой среде.

зависит от давления и температуры (для системы метан–вода – см. [10]).

Наличие капиллярного давления в гидрофильном поровом пространстве понижает поверхностное натяжение на границе газ–вода и способствует развитию процесса образования гидрата. В общем виде смещение давления начала процесса образования гидрата ΔP_s имеет вид [11]

$$\Delta P_s = \frac{dP_s}{dP_k} P_k. \quad (2)$$

Смещение ΔP_s равно произведению производной dP_s/dP_k на величину капиллярного давления (P_k).

В момент начала процесса образования гидрата в пористой среде упругость пара над поровой водой соответствует условиям их насыщения с учетом капиллярного давления и величины поверхностного натяжения. После полного перекрытия свободного контакта газ–вода образующейся гидратной пленкой давление паров воды значительно понижается. Равновесное давление паров воды над гидратом может быть определено как

$$\rho_r = \rho_w \exp \frac{2V\sigma}{rRT}, \quad (3)$$

где ρ_w – упругость насыщенного пара воды в данной пористой среде при условиях начала процесса образования гидрата; V – молярный объем образующегося гидрата (M/δ); σ – поверхностная энергия на границе раздела гидрат–газ; r – радиус

микрочастиц образующегося гидрата; R – газовая постоянная; T – температура процесса.

Величину поверхностной энергии на границе раздела гидрат–газ, насыщенный парами воды, можно определить как

$$\sigma_s = \int_0^i RT \ln \left(\frac{\rho c}{\rho w} \right) di. \quad (4)$$

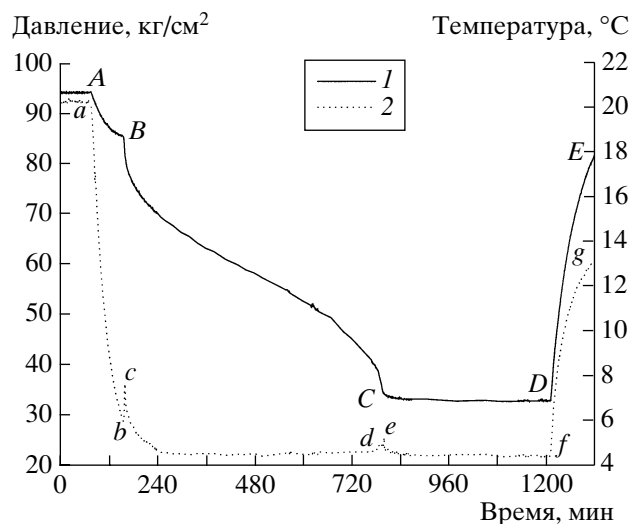


Рис. 3. Условия образования–разложения газо-гидрата в керне во времени. 1 – давление, 2 – температура.

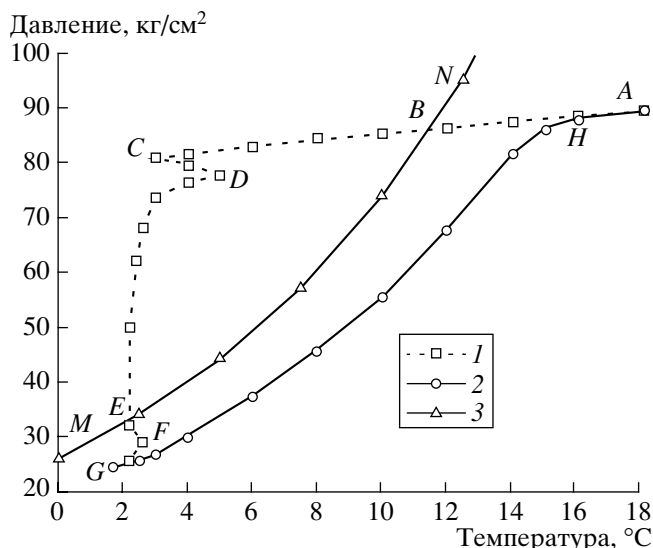


Рис. 4. Условия образования и разложения гидрата метана в пористой среде. 1 – охлаждение; 2 – эффект консервации; 3 – стандартное равновесие.

Накопление гидрата в поровом пространстве изменяет структуру и размер пор. При этом величина капиллярного давления возрастает. При полном исчезновении поверхности свободного контакта газ–вода развиваются процессы капиллярной конденсации образовавшимся гидратом с поглощением паров воды и значительным понижением упругости пара. В пористой среде резко проявляется эффект самоконсервации гидрата. Для разложения гидрата требуются более высокие температуры и более низкие давления.

Для достижения равновесных условий разложения гидрата в пористой среде, когда соблюдается условие равенства химических потенциалов молекул воды в решетке гидрата и в паровой фазе, требуется значительное повышение температуры или понижение давления. Для пресной воды и метана экспериментально получены величины повышения температуры разложения на 2.5–3.6°C. Для разложения гидрата снижением давления требуется дополнительное понижение ниже равновесного для свободного контакта газ–вода на 12–27 атм.

На рис. 4 приведена характерная фазовая диаграмма образования и разложения гидрата в пористой среде в координатах давление–температура. Кривая *MN* соответствует равновесным условиям существования гидрата метана в свободном объеме. Кривая *ABC* отражает изохору при понижении температуры без фазовых переходов. Точка *C* соответствует давлению и температуре начала образования гидрата в данной пористой среде, при заданном водонасыщении. Степень переохлаждения системы, необходимая для начала образования гидрата (кривая *BC*), определяется рядом

факторов, основными из которых являются структурное состояние воды, геометрия пористой среды, состав газа и воды, величина капиллярного давления в пористой среде и др. Огромная разветвленная свободная поверхность контакта газ–вода в пористой среде способствует активному развитию процесса образования гидрата в объеме пор с активным выделением тепла (*CD*). Зная теплоту образования гидрата и теплоемкость вмещающей среды, легко определить массу образующегося гидрата по величине термоскачка. Определив массу образовавшегося гидрата, зная суммарную поверхность пористой среды, легко определить осредненную толщину образовавшейся гидратной пленки и изменение геометрии порового пространства. На участках *CDE* идет обычный процесс диффузионно-латерального накопления гидрата в объеме пор с полным перекрытием свободного контакта газ–вода. После полного перекрытия поверхности свободного контакта газ–вода продолжается активное сорбционное поглощение паров воды разветвленной поверхностью гидрата. Происходит капиллярная конденсация паров воды поровым пространством самого гидрата с выделением теплоты конденсации (кривая *EF*).

По величине вторичного термоскачка можно определить массу сорбированной воды (не перешедшей в гидрат) и конечную величину упругости паров воды над гидратом. По величине упругости паров воды над гидратом легко определить равновесные давление и температуру разложения гидрата для заданных условий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Условия образования и накопления гидрата в пористой среде значительно отличаются от образования и разложения гидрата в свободном объеме. Структура порового пространства, начальное содержание и состав флюида определяют величину начального капиллярного давления и соответствующий сдвиг температуры начала процесса образования гидрата. С накоплением гидрата изменяется структура порового пространства, возрастает капиллярное давление, изменяются условия накопления и разложения гидрата. Кривая разложения гидрата сдвигается вправо (*HN*). Величина сдвига равновесной кривой вправо (эффект самоконсервации гидрата) определяется конечной величиной пор, наличием капиллярной конденсации паров воды образующимся гидратом и величиной капиллярного давления.

При проведении данной серии исследований за счет самоконсервации гидрата сдвиг по температуре составлял от 2.5 до 3.6°C и по давлению от 12 до 27 атм. В конкретных геологических условиях эффект самоконсервации может значительно отличаться от приведенных величин. Эффект само-

консервации гидрата способствует стабильности газогидратных залежей и увеличивает энергозатраты на их разработку.

При высокой степени гидратонасыщения гидрат часто является цементирующим веществом вмещающих пород. Разложение гидрата сопровождается разрушением монолита пород и активным выносом песка из призабойной зоны скважин даже при низких рабочих депрессиях. Эффект самоконсервации требует повышения температур и рабочих депрессий для разложения гидрата в пласте. В то же время повышение рабочих депрессий сопровождается разрушением вмещающих пород в призабойной зоне скважин. Ограничение рабочих депрессий приводит к снижению дебита скважин и к увеличению количества скважин, обеспечивающих заданные отборы из месторождения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Макогон Ю.Ф.* // Газ. дело. 1961. № 12. С. 11–14.
2. *Stern L.A., Circone S., Kirbi S.H., Durham W.B.* Neutron Diffraction Data of Hydrates. Intern. Conf. of Ice. 2001. P. 175–184.
3. *Yakushev V.S., Istomin V.A.* Gas-Hydrates Self-Preservation Effect. Physics and Chemistry of Ice. Supporo: Hokkaido Univ. Press, 1992. P. 112–118.
4. *Макогон Ю.Ф.* // Газ. пром-сть. 1965. № 5. С. 14–15.
5. *Макогон Ю.Ф.* Особенности эксплуатации месторождений природных газов в зоне вечной мерзлоты. М.: ЦНТИ Мингазпром, 1966. 17 с.
6. *Макогон Ю.Ф.* Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра, 1985. 232 с.
7. *Макогон Ю.Ф.* // Газ. пром-сть. 1984. № 8. С. 46–47.
8. *Kvenvolden K.A.* // Chem. Geol. 1988. V. 71. P. 73–79.
9. *Васильев В.Г., Макогон Ю.Ф., Требин Ф.А. и др.* // Открытия и изобретения. 1970. № 10. С. 57–59.
10. *Makogon Y.F.* Hydrates of Hydrocarbons. PennWell, 1977. 512 p.
11. *Намиот А.Ю.* Фазовые равновесия в добыче нефти. М.: Недра, 1976. 184 с.