

УДК 548.562+542.7

Газогидратные исследования в университете Хериот-Ватт (Эдинбург)*

**Б. Тохиди, Р. Андерсон, А. Масоуди, Дж. Арджманди,
Р. Бургасс, Дж. Янг**

БАХМАН ТОХИДИ (BAHMAN TOHIDI) — доктор, старший преподаватель Института нефтяных технологий университета Хериот-Ватт. Область научных интересов: исследование газовых гидратов (бурение и добыча, газовые гидраты в морских осадках, свойства пластовых флюидов).

РОСС АНДЕРСОН (ROSS ANDERSON) — младший научный сотрудник Института нефтяных технологий университета Хериот-Ватт. Область научных интересов: газовые гидраты в морских осадках.

АМИР МАСОУДИ (AMIR MASOUDI) — аспирант Института нефтяных технологий университета Хериот-Ватт. Область научных интересов: термодинамическое моделирование гидратных систем, включая прогноз растворимости солей и стабильности гидратов в углеводородных системах, содержащих соли и органические ингибиторы.

ДЖАХАН АРДЖМАНДИ (JAHAN ARJMANDI) — аспирант Института нефтяных технологий университета Хериот-Ватт. Область научных интересов: разработка и испытание кинетических ингибиторов гидратов для систем добычи и транспорта углеводородов на шельфе.

РОД БУРГАСС (ROD BURGASS) — младший научный сотрудник Института нефтяных технологий университета Хериот-Ватт. Область научных интересов: исследование режимов работы трубопроводов, включая технологические осложнения (выпадение гидратов, парафинов и асфальтенов).

ДЖИНХЭЙ ЯНГ (JINHA I YANG) — младший научный сотрудник Института нефтяных технологий университета Хериот-Ватт. Область научных интересов: исследования гидратов в пористых средах, акустические свойства гидратосодержащих грунтов.

*Centre for Gas Hydrate Research, Institute of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, Edinburgh, EH14 4AS,
E-mail bahman.tohidi@pet.hw.ac.uk*

Проводимая в университете Хериот-Ватт работа в области газовых гидратов охватывает широкий круг практически важных проблем — от решения вопросов и задач газопромысловой практики до изучения поведения газовых гидратов в природных условиях. Промысловые исследования сосредоточены на измерении и прогнозировании клатратных и парафиновых равновесий в многофазных углеводородных системах, на разработке и испытании новых типов ингибиторов газовых гидратов, «работающих» при небольших их удельных расходах. Аспектами изучения газовых гидратов в природных условиях являются поведение клатратной фазы в пористых средах и акустические свойства гидратосодержащих грунтов.

В этой статье мы представляем обзор наших последних работ, а также некоторые ранее опубликованные результаты.

Новые экспериментальные установки и методы

Исследование фазовых равновесий газовых гидратов проводится более 100 лет. В настоящее время актуальной задачей является создание улучшенных и новых экспериментальных методов для изучения газовых гидратов, обеспечивающих высокую точность экспериментальных данных. К достижениям последних лет в этой области следует отнести технологию получения и разложения гидратов на поверхности кристалла кварца для определения условий диссоциа-

* Печатается с сокращениями. Перевод статьи выполнен младшим научным сотрудником лаборатории геокриологии и газовых гидратов ВНИИГАЗа Н.А. Махониной.

ции клатратов и применение стеклянных микроустановок для визуального наблюдения за поведением газовых гидратов на «микроскопическом уровне».

Метод исследования газогидратных равновесий на поверхности кристалла кварца

Для определения условий диссоциации гидратов предложен быстрый, точный, надежный и относительно недорогой метод [1]. Он основан на использовании тонкого диска из ограненного кварца, закрепляемого между двумя электродами. При пропускании электрического тока через электроды кристалл кварца начинает колебаться с резонансной частотой, при этом даже незначительное количество исследуемого вещества, находящегося на поверхности кварцевого диска, приводит к изменению этой частоты, которое легко измерить.

Определение условий диссоциации газовых гидратов этим методом осуществляется следующим образом. Небольшая капля воды помещается на поверхность кварцевого диска, установленного в барокамере высокого давления, содержащей гидратообразующий газ. При охлаждении системы на поверхности диска развивается процесс гидратообразования, что регистрируется по значительному снижению резонансной частоты колебания кристалла кварца. По окончании процесса гидратообразования барокамера нагревается ступенчато (по методике [2]) с достижением равновесия на каждой ступени (стабилизируется давление). Нагревание осуществляется до тех пор, пока температура в барокамере не превысит температуру конца разложения клатратов. Температура, при которой происходит полное разложение клатратов, может быть достаточно точно определена по значительному дифференциальному повышению резонансной частоты колебаний кристалла кварца и/или его электропроводности при резонансной частоте (рис. 1).

Сравнение результатов экспериментальных исследований тестируемых систем по этому методу с данными, полученными ранее обычным изохорно-температурным методом, [1] показало отличную сходимость, что подтверждает надежность и адекватность разработанного метода. Его основное преимущество состоит в том, что, поскольку размеры исследуемого образца очень малы, система достигает равновесных

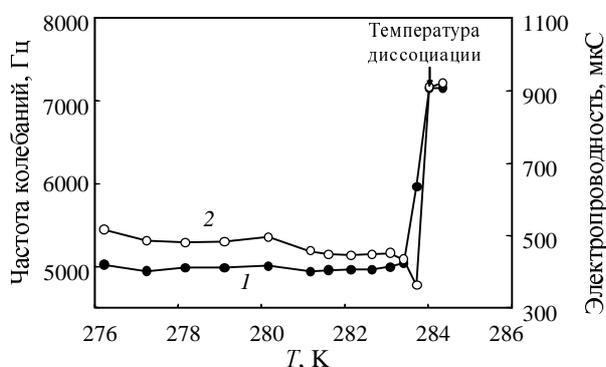


Рис. 1. К определению температуры диссоциации газовых гидратов по резонансной частоте колебаний кристалла кварца (1) или его электропроводности (2) (для системы метан—вода)

условий гораздо быстрее, чем в условиях больших объемов барокамеры. Другое преимущество малых размеров образца заключается в том, что метод с точки зрения безопасности идеально подходит для экспериментов, проводимых при высоких давлениях, тогда как процессы в барокамерах больших объемов потенциально представляют опасность в работе.

Стеклянные микромодели пористых сред

Стеклянные микромодели широко используются при изучении флюидов в резервуарах для получения визуальной информации о поведении фазы в поровом пространстве. Новым экспериментальным направлением является использование этих микромоделей для изучения газовых гидратов в пористых средах. Результаты, представленные в наших работах [3, 4], демонстрируют эти возможности.

Микромодель выполнена в виде тарелки из травленого стекла с герметичной стеклянной крышкой. Воспроизведение любого геометрического рисунка порового пространства или тонких сечений реальных грунтов может быть использовано для построения микромоделей путем травления поверхности стеклянной тарелки плавиковой кислотой. Крышка имеет входное и выходное отверстия, что позволяет прокачивать исследуемую среду через замкнутое поровое пространство. Тарелка помещается в сосуд, в котором создается давление, сосуд устанавливается в камеру для контроля температуры. Температура измеряется платиновым термометром сопротивления. На входной и выходной трубках размещаются датчики для измерения давления. Для наблюдения за флюидным потоком над микромоделью устанавливается увеличительная камера. Освещение всей системы обеспечивается холодным источником света. Таким образом, появляется возможность визуализировать фазовые превращения и поведение флюидов внутри микромодели пористой среды.

В настоящее время используются две микромодели, рассчитанные на среднее и высокое давления (максимальные рабочие давления 8,3 и 41,4 МПа, соответственно). Продолжаются работы по усовершенствованию установки высокого давления. Эти установки позволяют получать визуальную информацию о механизмах роста клатратов, диссоциации и распределении фаз на микроуровне, а также данные о давлении, температуре, влажности и составе флюидов (присутствие ингибиторов, жидких углеводородов, свободных и растворенных газов).

Лабораторные исследования газовых гидратов в трубопроводных системах

Трубопроводные исследования составляют практически важную часть газогидратной тематики. Их задачами являются определение и прогноз газогидратных равновесий в солевых и смешанных соле-органических водных растворах, разработка и испытание новых гидратных ингибиторов, действующих в малых количествах, а также определение и прогноз парафино-гидратных равновесий и опробование защитных антигидратных покрытий*.

* Вопросы исследования парафино-гидратных равновесий и разработка антигидратных покрытий здесь не рассматриваются из-за ограниченного объема статьи.

Газогидратные равновесия в растворах электролитов и органических ингибиторов

Сведения по диссоциации газовых гидратов в присутствии различных электролитов и органических ингибиторов (и их комбинаций), используемых при бурении и добыче на шельфе, практически отсутствуют, а имеющиеся данные не вполне надежны. Между тем точные экспериментальные данные для таких систем необходимы, поскольку они позволяют находить эмпирические корреляции и разрабатывать термодинамические модели, нужные для точного прогноза зоны стабильности гидратов в многофазных углеводородных жидких системах. Нами проведен значительный объем экспериментальных работ с целью получения надежных данных по гидратным равновесиям в таких системах.

В рамках изучения газогидратных равновесий в водно-солевых системах были исследованы процессы диссоциации клатратов в растворах отдельных электролитов, в присутствии отдельных органических ингибиторов и в смешанных электролит-ингибиторных водных растворах. При этом были использованы следующие электролиты: формиаты калия, натрия, кальция, силикат натрия, хлорид кальция и карбонат калия, а также водные растворы органических соединений: этиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, пропанола-2 и этанола. Смешанные соле-органические ингибиторные системы включали хлориды калия, натрия, кальция и этиленгликоль.

В результате экспериментальных исследований было установлено, что большинство ранее полученных данных по диссоциации гидратов в присутствии солей или органических ингибиторов не вполне точны. На рис. 2 представлены примеры экспериментальных данных и результатов моделирования процесса диссоциации гидратов метана в водных растворах этанола и триэтиленгликоля. Моделирование проводили с помощью нашей компьютерной программы HWHYD (ее описание см. ниже). Получена хорошая сходимость результатов моделирования и наших экспериментальных данных (расчетные данные совершенно независимы, так как в моделировании не использовались параметры диссоциации, полученные экспериментальным путем). В то же время литературные данные сильно отличаются от наших расчетных и экспериментальных результатов. Остановимся на причинах подобных расхождений.

Погрешности измерений условий диссоциации гидратов во многих ранних работах обусловлены методическими недостатками. Так, точность визуальных исследований определяется способностью экспериментатора увидеть кристаллы гидрата независимо от того, насколько они малы и где они расположены. Так как при диссоциации объем кристаллов гидрата уменьшается, возможность их обнаружения и наблюдения за ними также снижается. Следовательно, возрастает вероятность погрешности. Другая и общая для всех экспериментальных методов исследований причина погрешности вызвана неравновесными условиями процесса. Неравновесные условия в системе могут приводить к разложению гидратов при температурах ниже или выше равновесных значений. Для изохорических методов исследования (объем барокамеры постоянен) основная причина неравновесия связана с

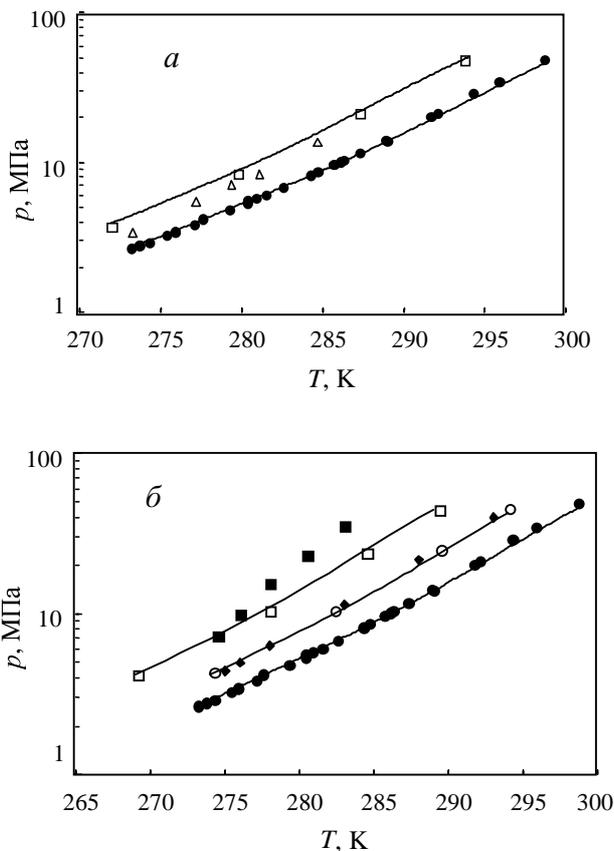


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (кривые) условия диссоциации гидрата метана в водном растворе этанола и в дистиллированной воде (а) и в водном растворе триэтиленгликоля и в дистиллированной воде (б)

Рис. 2а, Δ — 15% (масс.) этанола, Кобаяши и др. (1951); \square — наши результаты; \bullet — в дистиллированной воде, Дитон и Фрост (1946), Маклеод и Кемпбел (1961), Ихавери и Робинсон (1965).

Рис. 2б, \square — наши результаты; \blacksquare — 40,0% (масс.) триэтиленгликоля, Росс и Тожилкин (1992); \blacklozenge — 20,2%, Росс и Тожилкин (1992); \circ — 25,0%, наши результаты; \bullet — в дистиллированной воде

тем, что используется способ непрерывного нагревания системы, а при непрерывном нагревании равновесные условия практически недостижимы, поскольку температура постоянно изменяется. Все данные, представленные в этой статье, получены по методике ступенчатого нагревания [2]. Как показано в [2], скорость нагревания очень важна при изучении условий диссоциации гидратов. При ступенчатом нагревании длительность каждой ступени достаточна для того, чтобы температура могла достигнуть равновесия (определяется по стабилизации давления). Из температурной зависимости параметров диссоциации берутся только равновесные значения, тем самым гарантируется точность измерений параметров диссоциации. Данные, полученные по методике ступенчатого нагревания, имеют хорошую воспроизводимость и поэтому более надежны по сравнению с результатами в случае непрерывного нагревания.

Низкодозируемые гидратные ингибиторы

Для предупреждения гидратообразования в промышленных трубопроводах обычно применяются методы дегидратации, изоляции, специальные полевые методы, а также вводятся в транспортируемую систему различные термодинамические ингибиторы (например, метанол, гликоль или их комбинации). Для достижения необходимого эффекта ингибирования при глубоководных работах обычные химические (термодинамические) ингибиторы используются в больших количествах (в частности, до 50 % (масс.) метанола в водной фазе). Это требует больших эксплуатационных затрат на предупреждение гидратообразования в промышленных условиях.

В настоящее время в нефтегазовой отрасли разрабатываются и испытываются альтернативные, так называемые низкодозируемые гидратные ингибиторы (LDH-ингибиторы). По принципу действия их разделяют на кинетические ингибиторы и антиагломераты. Кинетические ингибиторы замедляют образование зародышей и рост кристаллов гидратов. Антиагломераты предупреждают слипание кристаллов гидратов, в результате получается легко транспортируемая гидро-смесь (в этом случае гидратоотложения на стенках труб и промышленных коммуникаций не происходит). Некоторыми исследователями была сделана, на наш взгляд, пока не очень успешная попытка использования одновременно обоих типов ингибиторов. DH-ингибиторы могут применяться в низких концентрациях, обычно около 0,3–0,5 % (масс.) (по сравнению с 10–50% для обычных термодинамических ингибиторов.)

Низкодозируемые ингибиторы активно исследовались в последнее десятилетие, однако требуется дальнейшее серьезное изучение этих соединений, прежде чем можно будет ввести их в практику. Здесь нам представляется важным принять во внимание два аспекта: допустимую степень переохлаждения ΔT , т.е. насколько температура может быть ниже равновесной температуры гидратообразования без риска образования гидратных пробок, и воздействие этих ингибиторов на окружающую среду.

Имеющиеся в настоящее время низкодозируемые ингибиторы могут быть использованы только при ΔT меньше 10–12 °C, тогда как в ряде практически возможных случаев переохлаждение составляет до 20 °C (например, в проекте «Глубокая звезда» утверждена величина $\Delta T = 17$ °C как минимальное значение для подобных низкодозируемых ингибиторов). Помимо этого, большинство наиболее активных из низкодозируемых ингибиторов не соответствует требованиям по токсичности, биоаккумуляции и биодegradации, в частности для условий Северного моря.

По указанным причинам возникла необходимость в разработке новых классов низкодозируемых ингибиторов.

В настоящее время в Центре газогидратных исследований университета Херриот-Ватт ведется работа в рамках двух проектов, посвященных исследованиям низкодозируемых ингибиторов: 1) создание и тестирование низкодозируемых ингибиторов (работа совместно с химическим факультетом университета Варвик, Великобритания) и 2) микро- и макроисследования низкодозируемых ингибиторов (объединенный про-

мышленный проект, финансируемый рядом нефтегазовых компаний).

Разработанные нами экспериментальные методы визуального наблюдения в стеклянных установках высокого давления (41 МПа) применимы для изучения процессов зародышеобразования и роста кристаллов гидратов в присутствии и в отсутствие LDH-ингибиторов. Подобные исследования проводятся также на установке высокого давления (до 700 бар) с тем, чтобы оценить повторяемость и масштабность данных, полученных на стеклянной микроустановке. Для оценки влияния различных факторов на эффективность работы LDH-ингибиторов изучаются разнообразные флюидные системы, включая тетрагидрофуран, метан, CO₂, природный газ, газоконденсат и нефть.

В результате комбинированных микро- и объемных исследований мы ожидаем получить данные о механизме воздействия низкодозируемых ингибиторов на гидратообразование, о времени индукции гидратов, скорости роста, реологических свойствах газовых гидратов, о влиянии ингибиторов на транспортируемость газовых гидратов в флюидном (газонефтяном) потоке. В конечном счете эти данные будут использоваться для усовершенствования принципов и методов изучения низкодозируемых ингибиторов в лаборатории и для разработки методов ингибирования в глубоководных условиях.

Экспериментальные подходы для оценки низкодозируемых ингибиторов

Для исследования и оценки LDH-ингибиторов применяются два основных подхода: изучение кинетики в объеме и визуальные наблюдения за поведением фазы с помощью стеклянных микромоделей.

Объемные кинетические исследования предоставляют данные для оценки ингибиторов в различных моделируемых условиях трубопроводного транспорта, таких как стационарные и переходные процессы. Они обеспечивают макромасштабную информацию о действии ингибиторов, включая данные о времени индукции гидратов, реологии флюидов, транспортируемости и возможности образования гидратной пробки и блокировки потока.

В нашем университете для изучения низкодозируемых ингибиторов используются две специально разработанные гидратные кинетические установки. Новым подходом для оценки LDH-ингибиторов является применение стеклянных микроустановок, которые позволяют визуально наблюдать за поведением гидратной фазы на микроуровне и получать важную информацию о влиянии ингибиторов на механизмы роста и морфологию кристаллов гидрата.

Факторы, влияющие на действие низкодозируемых ингибиторов

Как отмечалось выше, механизмы, по которым низкодозируемые ингибиторы ограничивают рост и агрегацию кристаллов гидрата, комплексные и являются индивидуальными только по отношению к некоторым соединениям и флюидным системам. С точки зрения эффективности использования ингибиторов при добыче углеводородов на шельфе можно выделить четыре основных фактора, влияющих на их действие: степень переохлаждения, структура гидра-

тов, концентрация ингибиторов и механизмы роста гидратов (из свободного или растворенного газа). В настоящее время нами проводятся исследования роли всех этих четырех факторов.

Прогноз зоны стабильности гидратов

Одно из наиболее важных направлений газогидратных исследований в нашем университете — это разработка надежных методов прогноза зоны стабильности гидратов резервуарных флюидов. Разработка таких методов включает создание компьютерной термодинамической модели HWHYD (Heriot-Watt Hydrate), а также установление ряда дополнительных эмпирических корреляций.

Ниже представлены краткий обзор опубликованных корреляций и детализация последней модификации HWHYD-модели, в которой учтена возможность выпадения твердой фазы — осадка солей в смешанном электролит-органическом ингибиторном растворе.

В работах Остергарда с соавт. [5, 6] предложены новые эмпирические корреляции для прогнозирования зоны стабильности гидратов природных газов в области как выше, так и ниже температуры замерзания водной фазы. Единственное начальное условие необходимое для использования корреляции — это давление диссоциации клатратов при температуре замерзания воды (т.е. при 273,15 К). Эта величина легко может быть получена из экспериментальных данных или из корреляции, разработанной для природных газов, существующих выше температуры замерзания водной фазы. Новые корреляции могут быть использованы для оценки зоны стабильности гидратов в области криолитозоны, а также они могут служить в качестве нулевого приближения в более сложных компьютерных программах.

Рассмотрим особенности нашей компьютерной программы HWHYD.

Одна из проблем, связанная с использованием метанола (и/или гликоля) в газонефтяных системах с высоким содержанием солей в воде, — возможное выпадение осадка минеральных солей, что может привести к солевой пробке при предупреждении образования газовых гидратов. При моделировании возможного явления нами был использован новый подход, который позволяет прогнозировать поведение фаз водных систем с учетом осаждения соли и растворимости газа в присутствии солевых и органических ингибиторов. В этом подходе соль рассматривается как псевдокомпонент в уравнении состояния. В основе разработанной термодинамической модели лежит модификация Валдерама [7] уравнения состояния Патела и Тея (1982) для расчета летучести всех флюидных фаз. В этом уравнении используются независимые от плотности правила смешения в случае полярно-неполярного и полярно-полярного взаимодействий [8]. Так как молекулы соли и воды являются полярными, то для моделирования бинарных систем вода—электролит использовались асимметричные правила смешения.

Для моделирования гидратной фазы нами была выбрана традиционная модель клатратных растворов Ван-дер-Ваальса и Платтеу (1959), в модификации предложенной Колем и Гудвином (1990) с использованием потенциала Кихары для расчета взаимодействия включенных в клатратную ячейку молекул с молекулами воды.

При моделировании водно-солевых взаимодействий оптимизировались критические свойства растворов и ацентрические факторы для индивидуальных электролитов. Результаты показывают, что этот подход обеспечивает надежный прогноз поведения фаз индивидуальных и смешанных водных электролитных систем.

Экспериментальные данные по фазовым равновесиям вода—соль и соль—соль использовались для оптимизации параметров бинарных взаимодействий вода—соль и соль—соль. Эти данные включают понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения одианных и смешанных электролитных водных растворов, а также растворимость соли в воде. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для системы NaCl—KCl—H₂O показало вполне приемлемые результаты.

Учитывая полярность молекул солей и неполярность газов, асимметричные правила смешения мы использовали и для моделирования газо-солевых взаимодействий.

Для моделирования сложных термодинамических систем, в которых осуществляется гидратообразование, необходимы также данные о понижении температуры замерзания, повышении температуры кипения и растворимости соли для смешанных соле-органических ингибиторных водных растворов. Поскольку на начало нашей работы имеющейся информации и экспериментальных данных о поведении фаз соли и органических ингибиторов было недостаточно, в нашей лаборатории были получены дополнительные экспериментальные данные для водных растворов, содержащих соли и/или органические ингибиторы. Эти данные, которые могут быть использованы при проектировании буровых растворов или при подготовке флюидов, а также для развития термодинамических моделей, включают информацию о понижении температуры замерзания, повышении температуры кипения и растворимости соли.

На основе имеющихся в литературе экспериментальных данных и наших результатов были оптимизированы параметры взаимодействия между солями и органическими ингибиторами. Оптимизированные параметры обеспечили отличное совпадение результатов экспериментов и расчета.

Разработанная в университете Хериот-Ватт модель HWHYD, помимо описания на ее основе газогидратных равновесий, может успешно применяться в следующих термодинамических расчетах:

- понижения давления пара над отдельными и смешанными электролитными растворами;
- понижения температуры замерзания водных электролитных растворов;
- растворимости газа в водных электролитных растворах;
- осаждения соли в смешанных электролитных растворах;
- эффекта подавления гидратообразования в индивидуальных и смешанных электролитных растворах, а также в смешанных солевых и/или органических ингибиторных системах.

Сопоставление с экспериментальными данными свидетельствует о хорошем совпадении их с расчет-

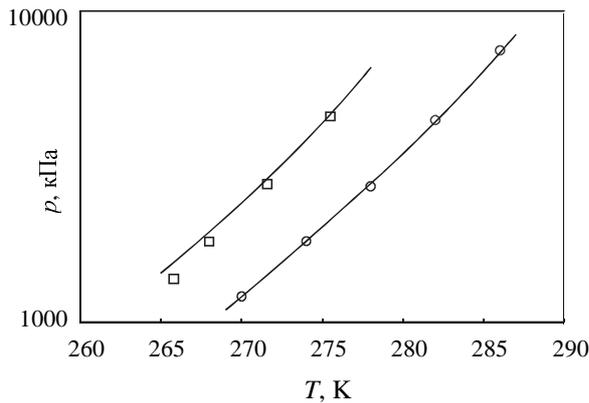


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (кривые) условия разложения гидрата метана (50% мол.) и углекислого газа (50%) в смешанном водном растворе NaCl-KCl и дистиллированной воде.

— в растворе 10% NaCl + 5% KCl, Долабай и Бишной (1994); ○ — в дистиллированной воде, Адисасмито и др. (1992)

ными данными, что подтверждает надежность разработанной нами модели.

Таким образом, термодинамическая модель HWHYD позволяет прогнозировать поведение фаз многокомпонентных углеводородных систем, включая определение фазовых границ образования газового гидрата. В дополнение к обычным pVT -вычислениям с помощью этой модели можно создавать разнообразные промышленные сценарии [9]. Сравнение с другими коммерческими пакетами программ показало надежность нашей модели [10]. Пример расчета по нашей модели дан на рис. 3.

В таблице представлен список включенных в моделирующую программу солей и органических ингибиторов.

Электролиты и органические соединения, используемые в термодинамической модели HWHYD

Электролиты	Органические соединения	Смеси
Хлорид натрия	Метанол	NaCl / ЭГ
Хлорид калия	Этиловый спирт	KCl / ЭГ
Хлорид кальция	Этиленгликоль (ЭГ)	CaCl ₂ / ЭГ
Хлорид бария	Диэтиленгликоль	NaCl/Глицерин
Хлорид магния	Триэтиленгликоль	NaCl/Метанол
Хлорид стронция	Глицерин	
Бромид калия	Пропанол-2	
Фторид натрия		
Сульфат натрия		
Фосфат натрия		
Фосфат калия		
Силикат натрия		
Бромид натрия		
Карбонат калия		
Формиат цезия		

Газовые гидраты в природных условиях. Модельные исследования

В настоящее время хорошо известно, что в природных условиях газовые гидраты могут существовать в морских осадках континентальных окраин, в вечномерзлых отложениях арктических областей, в ледниках Антарктиды и Арктики. Природные гидраты метана представляют собой потенциальный источник энергии. Они имеют также важное долгосрочное значение для стабильности морских окраин. Выбросы метана могут влиять на глобальное изменение климата. Несмотря на распространенность и практическую и экологическую значимость этих естественных систем, их термодинамика изучена еще недостаточно.

Исследования в этой области, проводимые в университете Хериот-Ватт, направлены на изучение влияния свойств пород (размер пор, минералогия) на клатратные гидраты и обратного влияния, так как рост и разложение газовых гидратов могут менять свойства пород.

Акустические свойства гидратосодержащих пород

Акустические измерения являются основным источником информации, на основании которой проводят идентификацию и количественную оценку местонахождения гидратов в донных отложениях. В недавней работе Тохиди с соавт. была представлена новая ультразвуковая установка, предназначенная для изучения акустических и геотехнических свойств гидратосодержащих пород в донных условиях. Она оснащена ультразвуковыми преобразователями и приемниками продольных и поперечных волн. Эта установка способна обнаруживать изменение времени пробега волны в 0,01 мс через 0,5 м керн (т.е. акустическая скорость ~0,5 м/с). Предварительные испытания с использованием водных растворов тетрагидрофурана и системы метан—вода в поровой среде, состоящей из синтетических шариков (моделирующих грубый кварцевый песок), показали, что скорость распространения волны высокочувствительно к объемам фаз (гидрат, жидкость и газ) и их распределению. По измерению времени пробега волны могут быть точно определены давление и температура диссоциации клатратов.

Таблица

Исследования газовых гидратов в пористой среде

Микромоделли пористых сред широко используются в лабораторных исследованиях, позволяя получать визуальную информацию о поведении фаз в пористых средах. Результаты работ Тохиди с соавт. [11, 12] показали потенциальные возможности использования микромоделей пористых сред для исследования проблем, имеющих особенно важное практическое значение: образование газовых гидратов из растворенного газа и цементирующие свойства гидратов в пористой породе.

Механизмы образования газогидратов в породах

Согласно термодинамическим расчетам, растворимость газа в воде уменьшается в присутствии газовых гидратов. Это означает, что клатраты потенциально могут образовываться из растворенного газа в отсутствие фазы свободного газа. При моделировании кристаллизация гидрата из раствора принимается как первичный механизм образования гидрата в двухфазной системе вода+гидрат в зоне стабильности гидратов в морских осадках. Этот процесс мог бы объяснить присутствие газогидратов в верхних горизонтах осадочной толщи, особенно на тех участках, где по данным BSR (псевдодонные отражения акустических волн, фиксирующие границу «гидрат—свободный газ») нет признаков наличия свободного газа, хотя гидраты имеются в рассеянном состоянии.

Очень низкая растворимость многих гидратообразующих газов в воде, особенно метана, привела некоторых авторов к мысли о том, что образование зародышей газогидратов непосредственно из раствора маловероятно. Действительно, процесс роста кристаллов гидратов из растворенного газа довольно трудно воспроизвести в лаборатории. Наиболее надежный метод для подтверждения этого процесса — визуальные исследования в микроскопическом масштабе.

Микроисследования, проведенные Тохиди с соавт. [10, 11], представили визуальное доказательство роста кристаллогидратов непосредственно из раствора. Результаты этих и последующих исследований с использованием ряда систем, включающих метан, CO₂, смеси метана и CO₂, а также природные газы, в определенной мере свидетельствуют о том, что рост кристалла гидрата из растворенного газа — первичный механизм образования гидрата даже в тех системах, где присутствует свободный газ.

Рис. 4 показывает образование кристаллогидрата из смеси 95 %(мол.) CH₄ и 5 % CO₂ в среде, где присутствуют пузырьки свободного газа. В этом эксперименте наблюдался одновременный рост кристаллогидратов из свободного и растворенного газа. В таких системах газовые пузырьки растворяются одновременно с ростом кристаллов гидрата из растворенного газа. Это вызывает диффузионные процессы, обеспечивающие рост газовых гидратов в подводных осадках.

Гидраты как цементирующий агент в осадочных породах

Один из важных вопросов, связанных с наличием газовых гидратов в морских осадках, — возможность цементирования ими частиц породы. Газовые гидраты рассматриваются по отношению к матрице осадка в двух аспектах: их влияние на акустические свойства и на прочность сцепления осадка. Для изучения этих вопросов важное значение имеет моделирование фазы газовых гидратов в порах осадков. В рамках такой же модели можно проводить изучение оползней. В зависимости от того, как рассматривается гидратная фаза, прогнозы прочности сцепления осадка могут быть очень различными.

Принципиально возможны два механизма образования газового гидрата в поровом пространстве осадка (рис. 5). По первой схеме гидрат образуется на контактах зерен, которые являются самыми слабыми элементами структуры. В этом случае газогидрат цементирует матрицу осадка, подобно диагенетическому цементу. По второй схеме гидрат образуется в порах вне контактов между зернами, он слабо влияет или не влияет совсем на сцепление частиц породы и приводит к уменьшению пористости осадка. В зависимости от принятого механизма, модельные прогнозы для

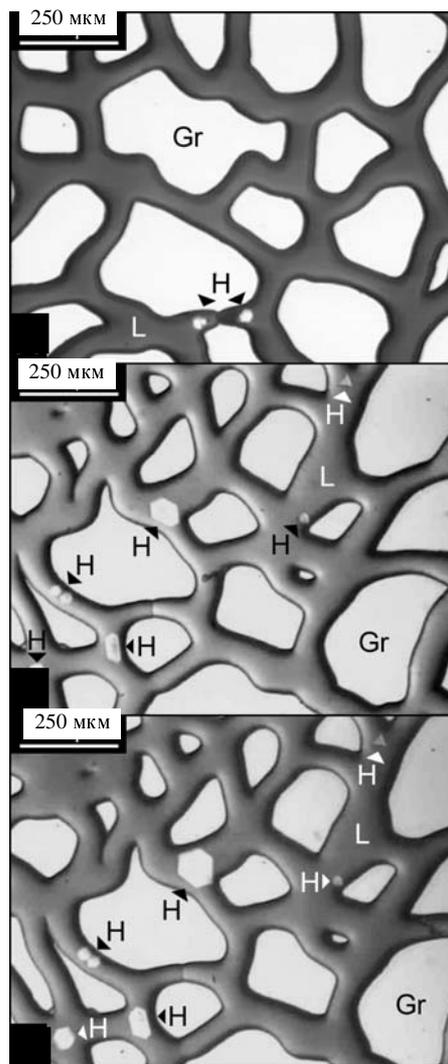


Рис. 4. Результаты визуального наблюдения одновременного роста кристаллогидратов из растворенного и свободного газа (смесь 95 % мол. CH₄ и 5 % CO₂).

H — гидраты, сформированные из газа, L — жидкость, Gr — частицы породы (зерна).

На верхнем рисунке — трансформация газовых пузырьков в клатраты H с начальным сохранением формы пузырьков. На среднем рисунке — появление темного цвета означает рост кристаллов газового гидрата из множества зародышей, когда образуется большое количество мелких кристаллов с высоким показателем преломления. На нижнем рисунке — клатраты агломерируются (возможно, минимизируя поверхность для объемного взаимодействия), и вся масса становится полупрозрачной. Светопроницаемость, скорее всего, является результатом включения жидкости в породе в местах дефектов в растущей клатратной структуре. Далее пузырьки газа растворяются и исчезают, а рост кристаллогидратов из растворенного газа продолжается

тирует матрицу осадка, подобно диагенетическому цементу. По второй схеме гидрат образуется в порах вне контактов между зернами, он слабо влияет или не влияет совсем на сцепление частиц породы и приводит к уменьшению пористости осадка. В зависимости от принятого механизма, модельные прогнозы для

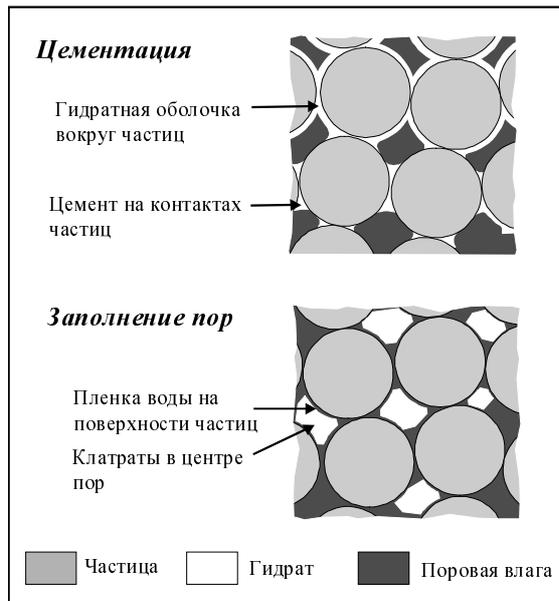


Рис. 5. Возможные механизмы роста кристаллов клатратных гидратов в пористых средах

скоростей распространения волн в гидратосодержащих отложениях могут очень сильно различаться. Моделирование по первой схеме показывает возрастание скоростей поперечных и продольных сейсмических волн даже при малом содержании гидратов, так как цементация контактов существенно увеличивает модули упругости сухого грунта (Дворкин и Нур, 1993). При учете второго механизма образования гидратов было получено, что с уменьшением пористости осадка скорости сейсмических волн при малом гидратосодержании увеличиваются незначительно (Экер и др., 1998; Хельгерунд и др., 1999; Экер и др., 2000; Ли и Коллет, 2001).

Наши наблюдения на микромоделях поведения клатратов по отношению к зернам породы и их цементации показали следующее. Во всех исследованных системах кристаллы гидратов преимущественно располагаются в центре пор. Поверхность кварца не стимулирует зародышеобразование, и не было получено видимых доказательств прикрепления клатратов к стенкам пор. Даже при высокой степени гидратонасыщения на стенках пор видна тонкая пленка жидкости, которая указывает, что вода в жидкой фазе остается на поверхности зерен.

Эти наблюдения свидетельствуют о том, что возможна небольшая тенденция точечной цементации зерен осадка при малом содержании гидратов. Действительно, как показывают результаты, кристаллогидрат представляет собой отдельную фазу, включенную в пору, что уменьшает пористость породы. Однако эти результаты получены только для синтетических поверхностей, свойства которых близки к кварцу. Поэтому полученные данные должны с осторожностью применяться к реальным грунтовым системам, которые содержат широкое разнообразие минералов с различными поверхностными свойствами. Интересным примером тому являются глинистые минералы, отрицательные поверхностные заряды на которых могут влиять на устойчивость клатратов из-за уменьшения термодинамической активности воды.

Проницаемость и пористость

Хотя проницаемость нельзя точно измерить с помощью микромоделей, некоторые оценочные данные все же можно получить по визуальным наблюдениям. Породы с цементом на контактах зерен будут иметь более высокую проницаемость, чем с гидратами, включенными в поры (Экер и др., 1998). Результаты, полученные нами, свидетельствуют о том, что последний случай лучше всего описывает поведение газовых гидратов. Тот факт, что клатраты растут преимущественно в центрах пор, а не на стенках, означает, что они снижают пористость, закупоривая поры, и существенно снижают проницаемость.

Капиллярные эффекты в клатратных равновесиях

Глубоководные гидратосодержащие осадки представлены тонкозернистыми алевритами (илами), илами и глинами часто с очень тонкими порами (Гриффитс и Джоши, 1989). Ранее предполагалось, что устойчивость клатратов в таких тонких порах уменьшается под действием капиллярного давления. Это дает объяснение различиям между рассчитанными и фактическими зонами стабильности газовых гидратов в морских осадках [15].

Температуры образования и диссоциации гидратов в тонких порах снижаются, что следует из повышения равновесного давления, вызванного сильной кривизной поверхности раздела жидкость—твердое тело. С ростом давления увеличиваются летучесть и химический потенциал компонентов. В свою очередь, это приводит к более высокому давлению фазовых переходов при заданной температуре или к более низкой температуре при любом заданном давлении по сравнению с процессами в свободном объеме.

Ряд авторов приводит экспериментальные данные по диссоциации клатратов, заключенных в средние поры. Однако сравнить и оценить эти данные не представляется возможным, поскольку, как показывает литературный обзор, мнения относительно использованных экспериментальных методов и интерпретации данных очень различны. В работе [13] мы обсуждаем имеющиеся в литературе мнения с целью выяснения и устранения противоречий. В этой статье рассматриваются характеристики клатратных равновесий в поровом пространстве при средних порах (мезопорах), которые лежат в основе анализа экспериментальных данных нашей собственной работы и других. Сделан вывод, что встречающиеся ошибки в литературных данных преимущественно связаны с используемыми методами (например, непрерывное нагревание вместо ступенчатого) и с интерпретацией результатов относительно распределения размера пор. Кроме того, обычно используют уравнение Гиббса—Томпсона (Кельвина), не соответствующее установленным гистерезисным условиям при расчете поверхностного натяжения или разработке термодинамических моделей для описания фазового поведения.

В наших работах [13, 14] описаны условия диссоциации гидратов метана, углекислого газа и смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ в трех модельных пористых средах (синтетические пористые образцы с радиусами пор 4,6; 7,9 и 15,3 нм) при давлениях до 20 МПа.

На рис. 6 приведены экспериментальные температурные зависимости давления диссоциации гидратов в

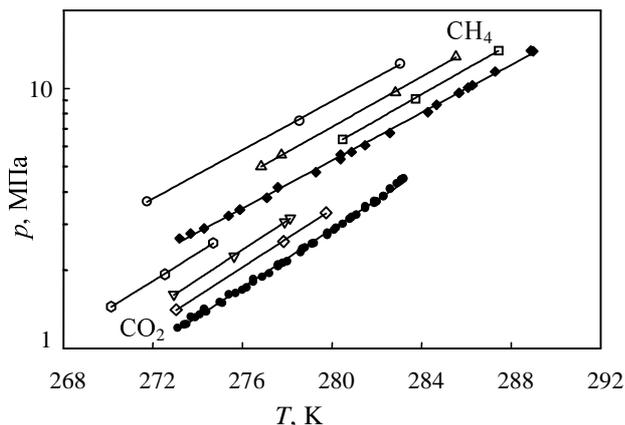


Рис. 6. Экспериментальные данные (точки) по диссоциации гидратов метана и углекислого газа в порах среднепористых силиконовых шариков (Андерсон и др., 2003) и для условий свободного объема.

Размер пор: O — 9,2 нм; Δ — 15,8 нм; — 30,6 нм; ■ — CH₄ в свободном объеме, Дитон и Фрост (1946), Маклеод и Кемпбел (1961), Ихавери и Робинсон (1965); ● — CO₂ в свободном объеме, Дитон и Фрост (1946), Ларсон (1965). Прямые — экспоненциальные приближения к экспериментальным данным

системах метан—вода и углекислый газ—вода в модельной пористой среде в сравнении с литературными данными для условий свободного объема.

В работе [15] предложено использовать уравнение Гиббса—Томпсона (Кельвина), модифицированное с учетом гистерезиса условий диссоциации, для обработки экспериментальных данных. Были получены значения поверхностного натяжения 32 (±2) мДж/м² и 30 (±2) мДж/м² для гидратов метана структуры I и гидратов углекислого газа, соответственно. Эти значения близки к расчетным значениям свободной энергии на поверхности раздела фаз вода—лед (32 мДж/м²), а также к приведенным в литературе, определенным различными способами (в среднем 32 мДж/м²).

Как обсуждалось в работах [13, 14], существует заметный гистерезис между условиями образования и условиями диссоциации гидратов в узких капиллярах из-за различий в кривизне поверхности раздела фаз жидкость—гидрат. Гистерезис проявляется в большем понижении температуры образования гидратов в поровом пространстве, чем при диссоциации. Это означает, что, хотя газовые гидраты могут быть термодинамически устойчивыми, формирование их в порах фактически невозможно. Это положение имеет важное значение для понимания поведения гидрата в пористых средах и поэтому стало предметом наших недавних исследований.

Рис. 7 иллюстрирует кривизну поверхности раздела при образовании и диссоциации гидратов в узких капиллярах и последующее влияние давления гидрата на поверхностное натяжение (уравнение Гиббса—Томпсона). В случае цилиндрической поры поверхность раздела жидкость—твердое тело рассматривается как полусфера, которая описывается двумя равными радиусами r_1 и r_2 со средней кривизной $2/r$. При диссоциации радиус r_1 остается постоянным, r_2 становится

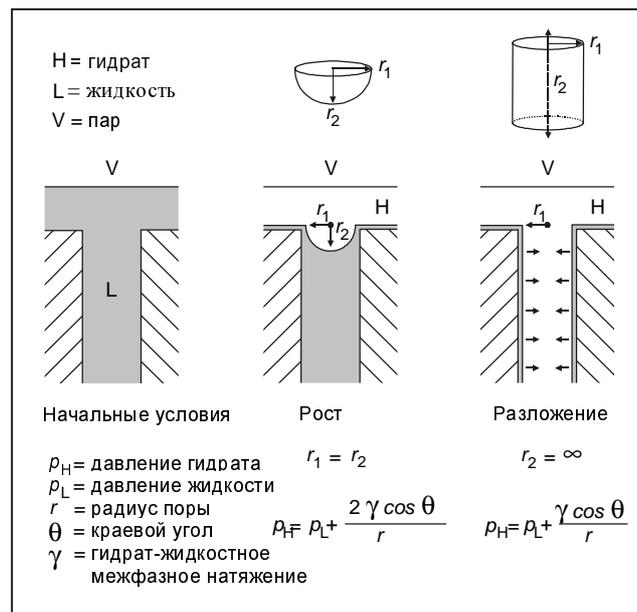


Рис. 7. Схема, иллюстрирующая влияние различия кривизны поверхности раздела вода—гидрат на образование и разложение гидратов в узких капиллярах

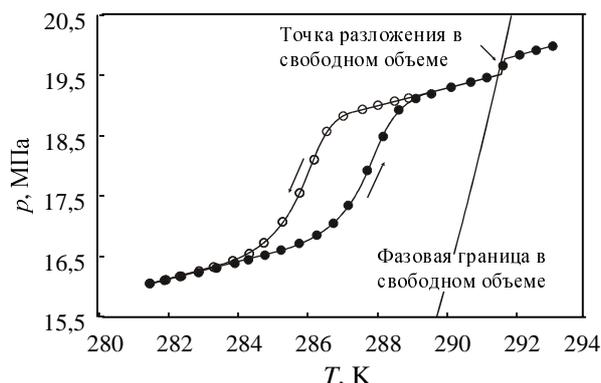


Рис. 8. Гистерезис между образованием и диссоциацией гидрата метана в мезопористой среде.

○ — цикл охлаждения (образование газового гидрата); ● — цикл нагревания (диссоциация)

ся бесконечным ($1/r_2 \rightarrow 0$), а полная кривизна составляет $1/r$.

Как указано выше, вследствие различной кривизны поверхности раздела фаз понижение температуры образования гидрата больше, чем температуры диссоциации. Пример этого гистерезиса показан на рис. 8 для системы метан—вода. Данные были получены для водонасыщенной системы (объем жидкости превышает объем порового пространства) с использованием установки высокого давления для пористых сред. Равновесные кривые на рис. 8 отчетливо показывают гистерезис между образованием (цикл охлаждения) и диссоциацией (цикл нагревания) газовых гидратов (следует заметить, что гистерезис не может быть приписан переохлаждению при зародышеобразовании, поскольку газовые гидраты уже имеются в системе вне

пор). Анализ экспериментальных результатов показал, что соотношение между понижением температуры и объемом гидрата в порах сильно зависит от формы пор (поры никогда не бывают идеально цилиндрическими или сферическими).

Гидраты воздуха в ледниках

Как известно, в условиях низких температур и высоких давлений в глубоких слоях ледников Арктики и Антарктиды формируются клатраты воздуха. Исследование этих гидратов имеет важное значение, так как они могут дать информацию об изменении состава земной атмосферы в ледниковые и межледниковые периоды, расширить и уточнить наше понимание глобального изменения климата. Кроме того, важный научный интерес представляет то обстоятельство, что газы ледниковых клатратов могут обеспечивать жизнедеятельность простейших организмов в подледниковых озерах, таких как озеро Восток в Антарктиде [16].

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные о клатратах воздуха очень ограничены (см. обзор [17]). В работе [18] мы представили новые экспериментальные данные по условиям диссоциации гидратов метана, азота, кислорода и воздуха (79% мол. азота, 21% мол. кислорода). Экспериментальные данные были получены с использованием метода исследования гидратов на кристаллах кварца, описанного выше (соответственно кислород был включен в нашу моде-

лирующую программу для описания гидратных равновесий воздуха). Данные по диссоциации гидратов кислорода использовались для оптимизации параметров Кихара. На основе этих параметров для кислорода и ранее опубликованных параметров Кихара для азота была разработана модель, позволяющая прогнозировать условия диссоциации воздушных гидратов, их фазовый состав (гидрат, жидкость и газ), растворимость газа в воде. Оказалось, что модель можно успешно применять для независимых (т.е. не использованных в оптимизированном процессе) экспериментальных данных [18]. Рис. 9 показывает хорошее согласование результатов моделирования и экспериментальных данных, что подтверждает надежность экспериментальных и разработанного расчетного методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Burgass R., Tohidi B., Danesh A., Todd A.C. In: Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates (ICGH4), Yokohama, Japan, 19–23 May (2002), p. 380–383.
2. Tohidi B., Burgass R.W., Danesh A., Ostergaard K.K., Todd A.C. Ann. of the N. Y. Acad. Sci., 2000, v. 912, p. 924–931.
3. Tohidi B., Anderson R., Clennell B., Burgass R.W., Biderkab A.-B. Geology, 2001, v. 29, № 9, p. 867–870.
4. Tohidi B., Anderson R., Clennell B., Yang J., Bashir A., Burgass R. W. In: Proc. of the 4th Int. Conf. on Gas Hydrates (ICGH4). Yokohama, Japan, 19–23 May 2002, p. 761–765.
5. Ostergaard K.K., Tohidi B., Danesh A., Todd A.C., Burgass R.W. SPE Production & Facilities, 2000, v. 15, № 4, p. 228–233.
6. Ostergaard K.K., Tohidi B. In: Proc. of the 4th Int. Conf. on Gas Hydrates (ICGH4). Yokohama, Japan, 19–23 May 2002, p. 384–387.
7. Valderrama J.O. J. Chem. Eng., 1990, v. 23, p. 87–91.
8. Avlonitis D., Danesh A., Todd A.C. Fluid Phase Equilibria, 1994, v. 94, p. 181–216.
9. Tohidi B., Danesh A., Todd A.C., Burgass R.W. SPE Production & Facilities, 1996, v. 11, № 2, p. 69–76.
10. Tohidi B., Danesh A., Todd A.C. Chem. Eng. (Gr. Brit.), 1997, v. 642, p. 32–37.
11. Tohidi B., Anderson R., Clennell B., Burgass R.W., Biderkab A.-B. Geology, 2001, v. 29, № 9, p. 867–870.
12. Tohidi B., Anderson R., Clennell B., Yang J., Bashir A., Burgass R. W. In: Proc. of the 4th Int. Conf. on Gas Hydrates (ICGH4). Yokohama, Japan, 19–23 May (2002), p. 761–765.
13. Anderson R., Llamedo M., Tohidi B., Burgass R.W. J. Phys. Chem. B, 2003, v. 107, p. 3500–3506.
14. Anderson R., Llamedo M., Tohidi B., Burgass R.W. Ibid., 2003, v. 107, p. 3507–3514.
15. Clennell M.B., Hovland M., Booth J.S., Henry P., Winters W.J. J. Geophys. Res. B, 1999, v. 104, № 10, p. 22985–23003.
16. Lipenkov V.Y., Istomin V.A. Materialy Glyatsoil. Issled., 2001, v. 91, p. 129–133.
17. Kuhs W.F., Klapproth A., Chazallon B. Physics of Ice Core Records. Ed. T. Hondon. Hokkaido University Press, Sapporo, 2000, p. 373–393.
18. Mohammadi A.H., Tohidi B., Burgass R. J. Chem. and Eng. Data, 2003, in press.

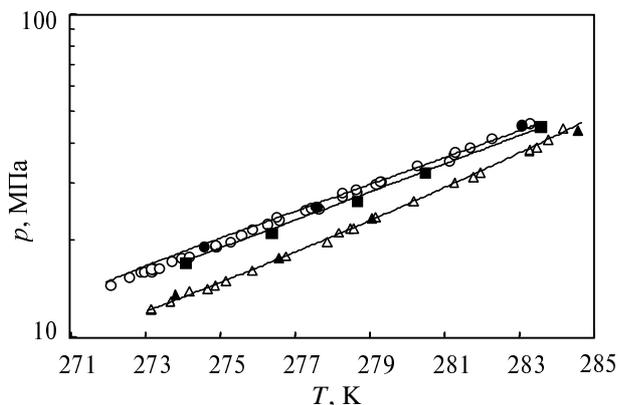


Рис. 9. Экспериментальные результаты (точки) и прогнозные данные (прямые) (компьютерная программа HWHYD) по диссоциации гидратов азота, кислорода и воздуха, сформированных в дистиллированной воде.

Гидратообразующий газ: О — N₂, Маршалл и др. (1964), Ван Клиф и Дипен (1060, 1965); Δ — O₂, Ван Клиф и Дипен (1960, 1965); ● — N₂, Мохаммади и др. (2003); Δ — O₂, Мохаммади и др. (2003); ■ — воздух, (79% мол. N₂, 21% O₂), Мохаммади и др. (2003)