

УДК 622.279.72

В.М. Булейко, Г.А. Вовчук, Б.А. Григорьев

Исследование процессов релаксации системы «вода – углеводороды» из метастабильного состояния в газогидратную фазу

Ключевые слова: адиабатическая калориметрия, фазовое равновесие, фазовые переходы, метастабильное состояние, релаксация, гидрат.

Keywords: adiabatic calorimetry, phase equilibria, phase transitions, metastable state, relaxation, hydrate.

Промышленная разработка продуктивных горизонтов нетрадиционных для российской газовой промышленности месторождений Восточной Сибири будет осуществляться при термобарических условиях, благоприятных для образования газовых гидратов. Примером может служить Чаяндинское нефтегазоконденсатное месторождение (НГКМ), а также ряд месторождений, на которые ОАО «Газпром» получило лицензии (Соболох-Неджелиинское газоконденсатное (ГКМ), Тас-Юряхское НГКМ, Верхневилучанское и Среднетюнгское НГКМ). Эффективная разработка этих месторождений в значительной степени предопределяется надежностью прогноза возможности гидратообразования в пластовых и скважинных системах. Оценка рисков, прогноз характера и динамики процессов гидратообразования базируются на понимании механизма процесса гидратообразования, которое в свою очередь может быть достигнуто благодаря проведению специализированных комплексных исследований, включая экспериментальное моделирование гидратообразования в пористой среде.

В основе имеющихся на сегодня знаний о фазовом поведении и свойствах газовых гидратов лежит гипотеза о симметричности процессов их разложения и образования. Одним из следствий этого предположения является допущение того, что пограничная кривая начала образования гидрата совпадает с кривой его разложения. Экспериментальные исследования авторов показали, что процесс образования гидрата в значительной степени отличается от процесса его разложения. Существует обширная термобарическая область метастабильного (безгидратного) состояния, изучение которой представляет особый интерес. Каждое метастабильное состояние, по мнению авторов, имеет свои особенности, возникающие в зависимости от термической истории его формирования. Изучение этого состояния позволит управлять процессами, предшествующими началу гидратообразования, и значительно расширить термобарическую область безгидратного состояния пластовой системы, обеспечивая тем самым наиболее эффективный режим разработки залежи.

Целью данной статьи было исследование метастабильного состояния гидратообразующих систем «вода (лед) – углеводороды алканового ряда» и измерение индукционного периода, предшествующего началу процесса макроскопического образования гидрата.

Экспериментальная установка

Экспериментальные исследования термодинамических свойств, кинетики процессов образования и разложения газовых гидратов в гранулированном песке выполнены в Корпоративном центре исследований нефтегазовых пластовых систем (керна и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ» на прецизионном экспериментальном комплексе методами адиабатической калориметрии на основе оригинальной методики ГСССД, зарегистрированной в Российском научно-техническом центре информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия [1, 2].

Приготовление образца, заполнение калориметрической ячейки водой и газом, методика исследований

Процедура приготовления образца и заполнения калориметрической ячейки водой и газом подробно описаны в работах [2, 3] (там же представлено описание конструкции экспериментального комплекса, методики исследования процессов образования и разложения газовых гидратов из воды, находящейся в свободном объеме и пористых средах). Экспериментальный комплекс позволяет проводить измерение термодинамических параметров изучаемых систем в диапазоне температур 110–420 К и при давлениях до 60 МПа с точностью по температуре в собственной шкале термометра $\pm 0,0005$ К и давлению $\pm 0,0007$ МПа.

Метастабильное состояние системы переохлажденная «вода (лед) – углеводороды», предшествующее макроскопическому процессу образования гидрата углеводородов алканового ряда

Определено фундаментальное различие механизма начала образования гидрата и его разложения вследствие того, что сопряженные газовая и жидкая фазы не упорядочены на молекулярном уровне, в то время как кристаллы гидрата упорядочены по своей природе. Энтропия способствует разупорядочению над упорядочением, так что начало образования гидрата может задерживаться на достаточно длительный период, называемый индукционным (наоборот, разложение гидрата, ведущее к росту энтропии, начинается относительно быстро). В течение индукционного периода разупорядоченные газ и жидкая вода начинают перестраиваться в упорядоченную гидратную кристаллическую структуру, так как условия по температуре и давлению соответствуют термобарическим условиям стабильности гидрата. Однако при этом гидрат не образуется вследствие метастабильности и система неравновесна.

Индукционный период включает время, необходимое для формирования зародышей кристалла, которые невидимы, а также время для образования макроскопического аппаратно-фиксируемого количества образца [4]. Несмотря на то, что в индукционном периоде наибольшую часть составляет этап зарождения, необходимость измерения времени роста до момента, когда гидрат впервые выявлен

(в значительной степени зависящего от метода исследования и часто содержащего субъективный фактор), вносит существенную неопределенность в результаты исследования традиционными методами. Благодаря тому, что прецизионные методы адиабатической калориметрии позволяют измерять не только основные термодинамические параметры системы, но и их производные, становится возможным объективно, с большой точностью определить момент начала роста гидрата.

Исследование кинетики процессов образования и разложения газовых гидратов из воды, находящейся в свободном объеме или в пленке, осложнено длительностью процессов диффузии углеводородов. Уменьшение неравновесности системы возможно за счет увеличения поверхности контакта «вода – углеводороды», достигаемого использованием пористых сред. Как показали исследования, достаточно высокий уровень водонасыщенности гранулированного песка, создаваемый авторами в эксперименте, позволяет, с одной стороны, сохранить макроскопические свойства воды, а с другой – преодолеть осложнения, вызванные неравновесным состоянием системы вследствие длительности процессов диффузии углеводородов.

Как уже отмечалось ранее, особый интерес представляет изучение условий, предшествующих началу процесса образования гидрата, а также особенностей метастабильного (безгидратного) состояния, возникающих в зависимости от термической истории формирования этого состояния. Исследуя вероятность начала образования гидратов (измеряя индукционный период), авторы условно выделяют следующие состояния воды, имея при этом в виду различный характер процессов гидратообразования [3]:

- «свежая» – вода, впервые закачанная в пористую среду либо полученная перегревом водонасыщенной системы выше температуры плавления гидрата или льда на 20 градусов и более. Начало процессов гидратообразования или кристаллизации «свежей» воды характеризуется наибольшим индукционным периодом. В случае перегрева системы менее чем на 20 градусов возникают промежуточные состояния воды, требующие дополнительного рассмотрения и анализа;

- «талая» – вода, полученная в результате плавления льда. Перегрев системы выше температуры плавления льда был равен 0,2–0,5 градусов. Начало процесса гидратообразования в

этом случае характеризуется достаточно большим индукционным периодом (сутки и более), а процесса кристаллизации льда – наименьшим индукционным периодом;

- «вода расплавленного гидрата» – вода, полученная в результате плавления гидрата, с последующим отбором газа. Перегрев системы выше температуры разложения гидрата был равен 0,5–2,0 градусов. Начало процесса гидратообразования характеризуется наименьшим индукционным периодом в случае получения воды в результате термического плавления гидрата и практически нулевым индукционным периодом при получении воды в результате разложения гидрата при динамическом отборе газа (снижении давления).

Особенности каждого метастабильного состояния обусловлены как термической историей его формирования (состоянием воды), так и значениями термобарических параметров системы. Эти особенности проявляются в различных тенденциях эволюции неравновесного состояния (вода – углеводороды) в процессе его релаксации в равновесное состояние (гидрат или лед).

Метастабильное состояние системы «вода – углеводороды»

При температуре ниже 0 °С метастабильное состояние системы «вода – углеводороды» обусловлено метастабильностью собственно переохлажденной воды и переохлажденной воды, находящейся под давлением углеводородного компонента. В этом случае наблюдаются две основные тенденции метастабильности:

1) метастабильность собственно переохлажденной воды при температуре ниже 0 °С предвещает процесс ее кристаллизации в лед. Для «свежей» и «талой» воды это основная, доминирующая тенденция; для «воды расплавленного гидрата» это либо не реализующаяся, либо играющая подчиненную роль тенденция;

2) метастабильность переохлажденной воды, находящейся под давлением углеводородного компонента, предвещает процесс образования гидрата. Для «воды расплавленного гидрата» это основная, доминирующая тенденция; для «свежей» и «талой» – это либо не реализующаяся, либо играющая подчиненную роль тенденция.

При температуре выше 0 °С метастабильное состояние системы «вода – углеводородный компонент» обусловлено метастабильно-

стью воды, находящейся под давлением углеводородов. Основная тенденция метастабильности, возникающая в результате давления углеводородных компонентов, предвещает процесс образования гидрата из воды и углеводородов. Для воды «расплавленного гидрата» это основная, доминирующая тенденция; для «свежей» или «талой» – это либо не реализующаяся, либо играющая подчиненную роль тенденция.

Движущая сила процесса зарождения гидрата метастабильной системы «свежая» (либо «талая») вода – пропан» при температуре выше 0 °С слишком мала, так как диапазон температуры существования системы не превышает 5–6 градусов. В термобарической области выше верхней квадрупольной точки ($T_{Q_2} = 278,60$ К, $P_{Q_2} = 0,5804$ МПа), как показали исследования, кривая разложения гидрата пропана почти вертикальна (см. рис. 1 работы [3]). Для начала процесса гидратообразования в этом случае, как правило, приходится охлаждаться в область температур ниже 0 °С.

Кривая разложения гидрата метана в области температуры выше 0 °С более пологая, а кривая разложения гидрата этана в области температуры выше верхней квадрупольной точки ($T_{Q_2} = 287,89$ К, $P_{Q_2} = 3,3716$ МПа) проходит при более высокой температуре, нежели соответствующая кривая разложения гидрата пропана. По этой причине диапазон температуры существования метастабильного состояния систем, углеводородными составляющими которых являются метан или этан, как показано на рис.1, существенно шире, по сравнению с системами, содержащими в качестве углеводородного компонента пропан. Это обстоятельство делает возможным процесс образования гидратов метана и этана из «свежей» либо «талой» воды и при положительной температуре.

Метастабильное состояние системы «лед – углеводороды»

Возникает в результате закачки углеводородного компонента в систему, представленную равновесным льдом. Основная тенденция метастабильности системы предопределяется неравновесностью льда, находящегося под давлением газообразного или жидкого углеводородного компонента, предвещающей процесс образования гидрата.

Далее отражены экспериментальные данные, полученные при исследовании области метастабильного состояния гидратообразую-

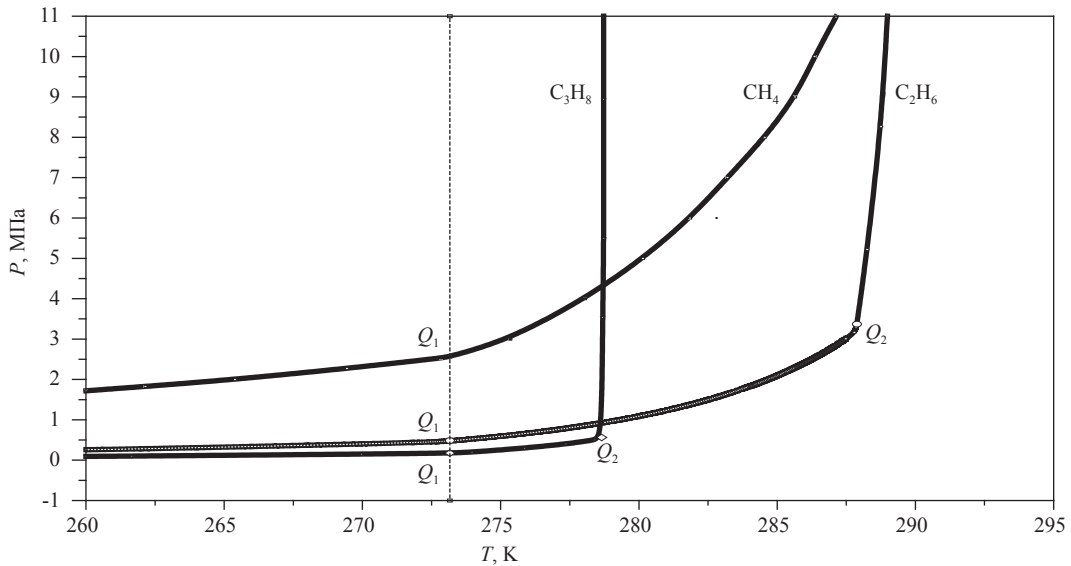


Рис. 1. Кривые равновесия фаз «вода (лед) – гидрат – углеводороды (газ, жидкость)»: вертикальная штриховая линия соответствует температуре в тройной точке воды; Q_1 – нижняя квадрупольная точка; Q_2 – верхняя квадрупольная точка

щей системы «вода – углеводороды алканового ряда», свидетельствующие о том, что кинетика процесса фазового перехода в значительной степени предопределяется термической историей воды, из которой формируется искомая фаза (гидрат, лед). В качестве гидратообразующих углеводородных компонентов использовались метан, этан и пропан, кривые равновесия фаз которых (совпадающие с кривыми разложения гидратов) представлены на рис. 1. В зависимости от термической истории исследовались «свежая» и «талая», а также «вода расплавленного гидрата».

Наиболее отчетливо эффект влияния термической истории воды проявляется в процессах формирования гидрата пропана. Это обусловлено тем, что гидратообразующая система «вода – пропан» имеет наиболее узкую область метастабильного состояния, ограниченную кривыми плавления льда (слева) и разложения гидрата пропана (справа) (см. рис. 1), по сравнению с метастабильными областями гидратообразующих систем метана или этана. Деструктивная термическая составляющая вносит наименьший вклад в трансформацию структуры метастабильных состояний системы «вода – пропан».

«Свежая» вода. Превалирует тенденция, предвещающая переход метастабильного состояния системы при температуре ниже 0°C в лед, а не в систему «гидрат – переохлажденная вода». «Свежая» вода была получена либо в ре-

зультате закачки в систему очередной порции дистиллированной воды, либо путем перегрева системы, уже содержащей воду, выше температуры плавления гидрата или льда на 20 градусов и более. На рис. 2 представлены результаты исследования системы «свежая» вода – пропан» в гранулированном песке в режиме охлаждения и релаксации.

Закачка пропана до заданного давления осуществлялась при температуре $296\text{--}300^\circ\text{C}$ (AB). После этого система изохорно охлаждалась в метастабильную область (BC), где при адиабатических условиях исследовалась релаксация системы (C) в равновесное состояние. Согласно рис. 2, происходит кристаллизация переохлажденной воды (индукционный период в данном примере составил более 58000 с) – доминирующая для «свежей» воды тенденция. Благодаря выделившемуся при кристаллизации теплу система нагревается (CD) и достигает равновесного состояния «лед – пропан».

Далее система исследовалась в режиме охлаждения. По мере охлаждения, после пересечения в точке D' кривой равновесия фаз «лед – гидрат – пропан» (E_1Q_1) система вновь становится метастабильной. Изохора DE проходит выше изохоры BC (пропан в паровой фазе имеет большую плотность) вследствие того, что при сохранении общего количества газа в паровой фазе после кристаллизации воды объем, приходящийся на паровую фазу, уменьшается (плотность льда меньше плотности воды).

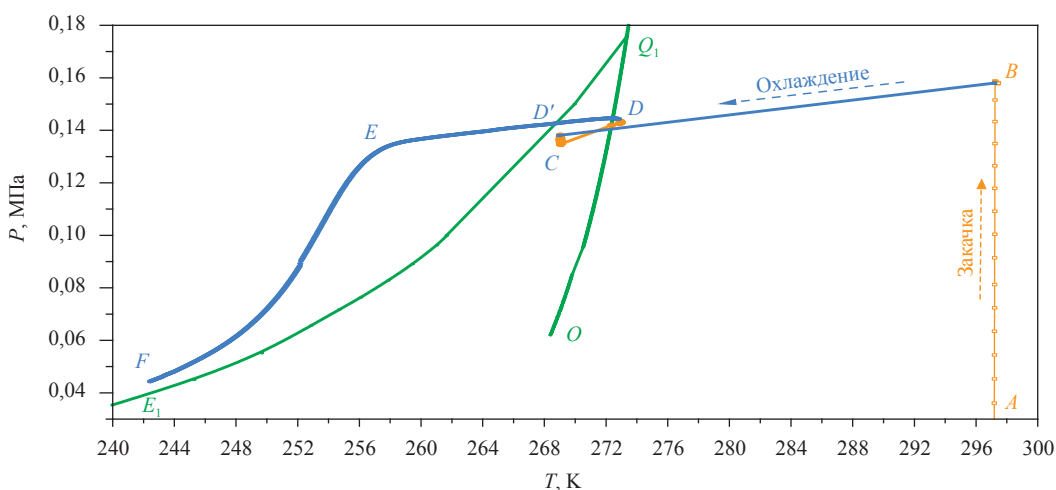


Рис. 2. Кристаллизация «свежей воды» (CD) с последующим образованием гидрата пропана (EF). Кривые равновесия фаз систем «лед – гидрат – пропан» (E_1Q_1) и «вода (переохлажденная) – гидрат – пропан» (OQ_1); Q_1 – нижняя квадрупольная точка; Q_2 – верхняя квадрупольная точка

По мере углубления в метастабильную область ($D'E$) увеличивается движущая сила гидратообразования из льда и пропана (как авторами уже было ранее доказано, для начала этого фазового перехода требуется достаточно большой индукционный период [3]), и в точке E начинается образование гидрата из льда и пропана.

«Вода расплавленного гидрата». Превалирует тенденция, предвещающая переход метастабильного состояния «вода – углеводород»

в систему «гидрат – переохлажденная вода», а не в лед. На рис. 3 представлены результаты исследования системы «вода расплавленного гидрата» – пропан в гранулированном песке в режиме нагрева, охлаждения и релаксации.

«Вода расплавленного гидрата» была получена в результате плавления гидрата (MNL) с последующим отбором газа (LA). Перегрев системы выше температуры разложения гидрата был равен 0,5–2,0 градуса (NL).

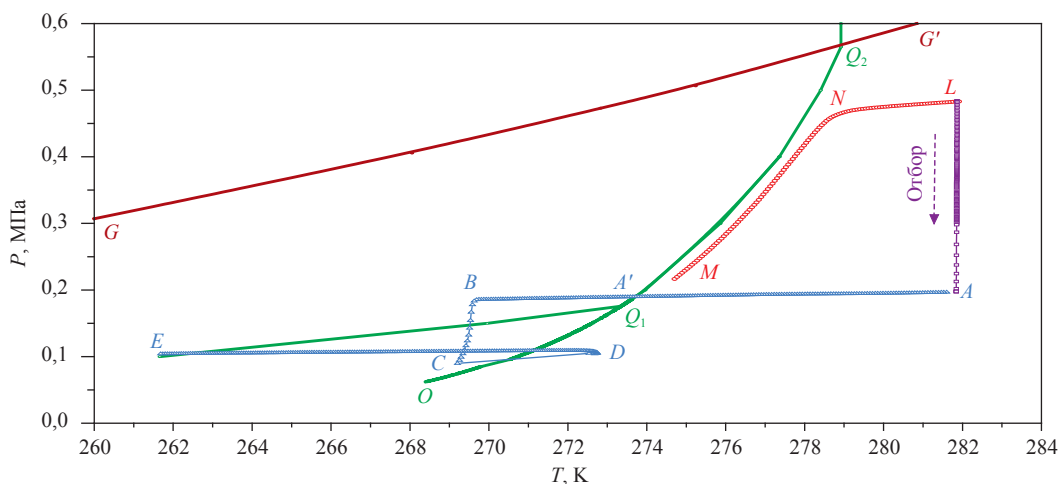
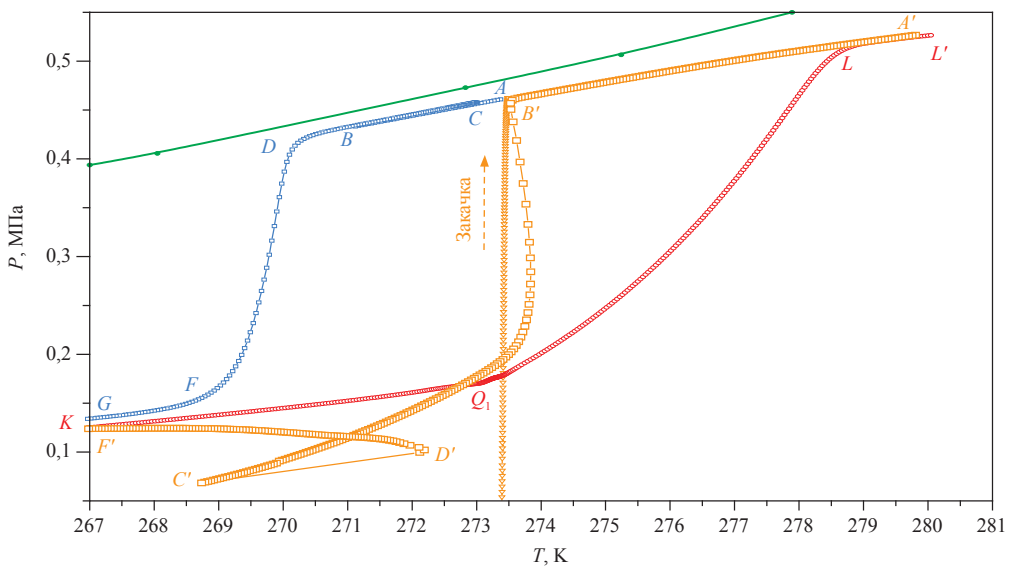


Рис. 3. Образование гидрата пропана из «воды расплавленного гидрата» (BC) с последующей кристаллизацией воды, не перешедшей в гидратную фазу (CD). Кривые равновесия фаз систем «лед – гидрат – пропан» (EQ_1), «вода – гидрат – пропан» (OQ_1, Q_2) и «вода (переохлажденная) – гидрат – пропан» (OQ_1); Q_1 – нижняя квадрупольная точка; Q_2 – верхняя квадрупольная точка; GG' – кривая сосуществования «жидкость – пар пропана»

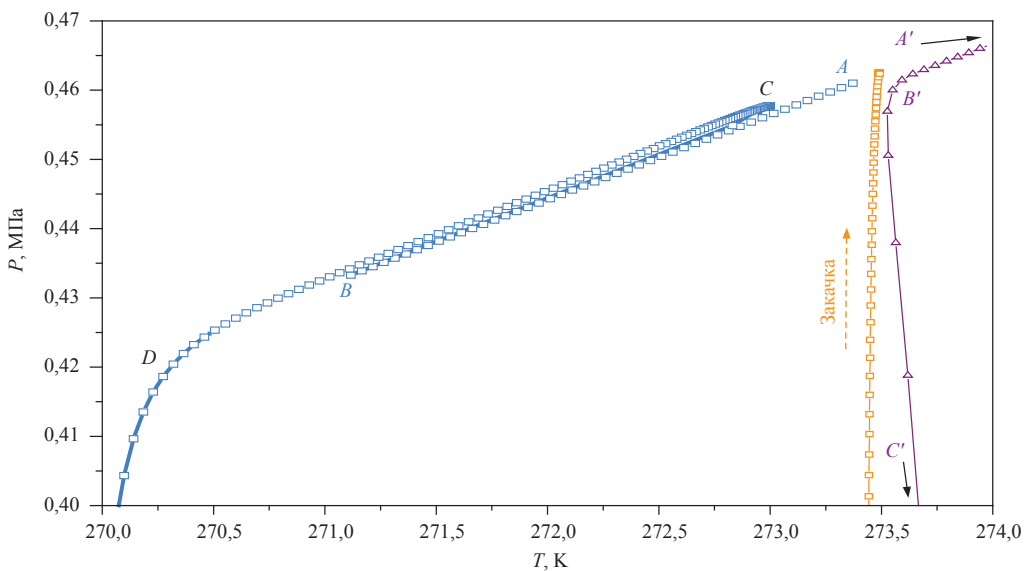
После отбора части пропана в точке *A* исследование продолжалось в режиме охлаждения (*ABCDE*). По мере изохорного охлаждения после пересечения в точке *A'* кривой равновесия фаз «вода – гидрат – пропан» (Q_1Q_2) система становится метастабильной. По мере углубления в метастабильную область (*A'B*) увеличивается движущая сила гидратообразования из воды и пропана. В точке *E* начинается образование гидрата из переохлажденной воды и пропана. Лед при этом не образуется. Только после достижения кривой равновесия фаз «переохлажденная вода – гидрат – пропан» (OQ_1) начинается кристаллизация воды. Благодаря

выделившемуся при кристаллизации теплу система нагревается (*CD*). По мере дальнейшего изохорного охлаждения (*DE*) система достигает кривой равновесия фаз «лед – гидрат – пропан» (EQ_1).

«Талая» вода. Превалирует тенденция, предваряющая переход метастабильного состояния системы «вода – углеводород» в лед с гидратообразованием через «льдоподобную» фазу, а не в систему «гидрат – переохлажденная вода». На рис. 4 представлены результаты исследования системы «талая» вода – пропан в гранулированном песке в режиме нагрева, охлаждения и релаксации.



а



б

Рис. 4. Образование гидрата пропана из «талой» воды и «воды расплавленного гидрата», соответственно: а – отрезки *CDF* и *B'C'*; б – отрезки *CD* и *B'C'*

«Талая» вода была получена в результате плавления льда. Перегрев системы выше температуры плавления льда был равен 0,2–0,5 градуса (на графиках не показано). Закачка пропана до заданного давления в точке *A* (метастабильная область, ограниченная кривой KQ_1L) осуществлялась при температуре 273,4 °С. После закачки пропана система изохорно охлаждалась до тех пор, пока в точке *B* не начался процесс кристаллизации «льдоподобной» фазы, сопровождающийся выделением тепла. В результате последнего система нагревается (*BC*), и в точке *C* без индукционного периода начинается образование гидрата (*CDF*).

«Льдоподобную» фазу не называем «лед», так как ранее экспериментально доказали, что гидратообразование из метастабильной системы «лед – пропан» начинается только после достаточно продолжительного индукционного периода.

На рис. 4а, б в качестве сравнения представлены результаты аналогичных исследований для системы «вода расплавленного гидрата» – пропан». «Вода расплавленного гидрата» была получена в результате плавления гидрата (Q_1L , рис. 4а) с последующим перегревом системы выше температуры разложения гидрата на 0,5–2,0 градуса (*LL'*). Для метастабильного состояния системы «вода расплавленного гидрата» – пропан» превалирует тенденция об-

разования гидрата (*B'C'*) с последующей кристаллизацией переохлажденной воды (*C'D'*, рис. 4а).

На рис. 5 представлены результаты исследования системы «свежая» вода – этан» в гранулированном песке в режиме нагрева, охлаждения и релаксации. По причине, объясненной ранее, процесс образования гидрата этана из «свежей» воды может происходить при положительной температуре. На графике сравниваются два варианта:

- образование гидрата из системы «свежая» вода – этан», полученной перегревом выше температуры плавления гидрата более чем на 20 градусов (*CDD'*) с последующей кристаллизацией воды, не перешедшей в гидрат (*IEFG*);
- образование гидрата из системы «вода – этан», полученной перегревом выше температуры плавления гидрата на 14 градусов (*C''D''E''*) – промежуточный вариант (вода со свойствами, промежуточными между свойствами воды «свежей» и «расплавленного гидрата»).

Из приведенных зависимостей видно, что с уменьшением перегрева наблюдается уменьшение индукционного периода (глубина проникновения в область метастабильного состояния) начала образования гидрата, т.е. «свежая» вода по своим свойствам приближается к свойствам «воды расплавленного гидрата».

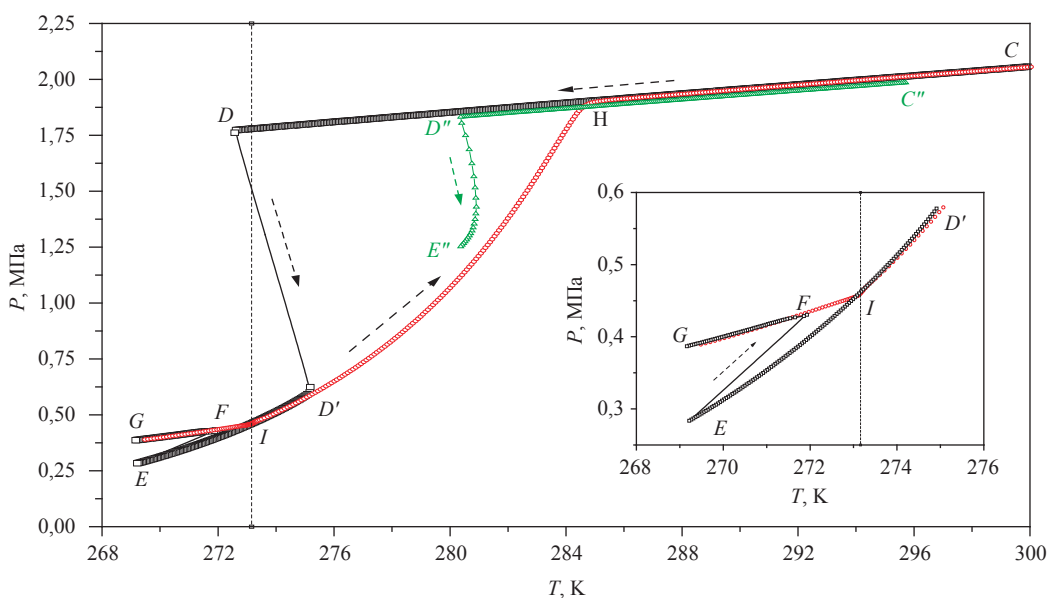


Рис. 5. Образование гидрата этана из «свежей» воды (*CDD'*) и воды со свойствами, промежуточными между свойствами «свежей» воды и «воды расплавленного гидрата» (*C''D''E''*). Вертикальная штриховая линия соответствует температуре в тройной точке воды

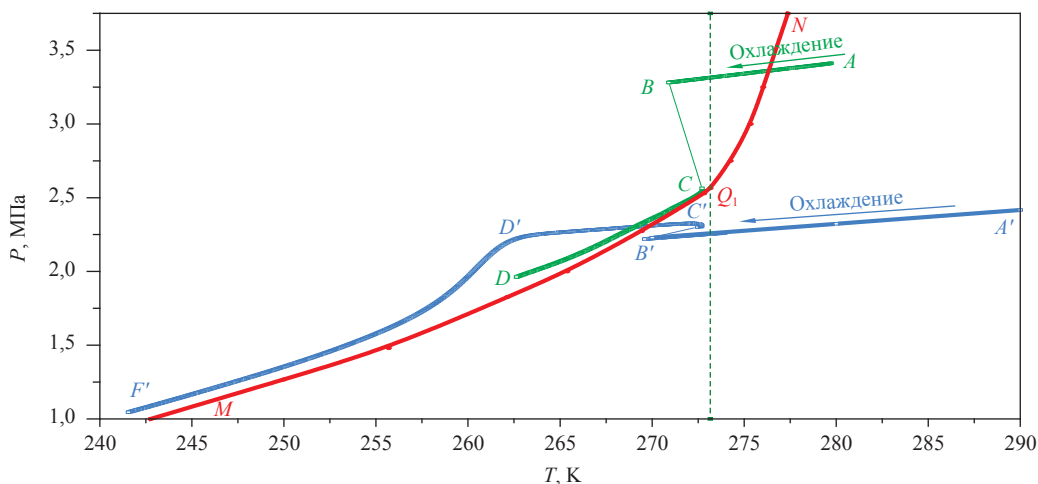


Рис. 6. Образование гидрата метана из «свежей» воды ($A'B'C'D'F'$) и «воды расплавленного гидрата» ($ABCD$). Вертикальная штриховая линия соответствует температуре в тройной точке воды

На рис. 6 представлены результаты исследования гидратообразующих систем «свежая» вода – метан» и «вода расплавленного гидрата» – метан» в режиме охлаждения. Имеют место те же основные тенденции метастабильности, как и для системы, в которой углеводородным компонентом был пропан.

«Свежая» вода ($A'B'C'D'F'$). Превалирует тенденция, предвещающая переход метастабильного состояния системы «вода – метан» при температуре ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в лед, а не в систему «гидрат – переохлажденная вода». После охлаждения в метастабильную область ($A'B'$) происходит сначала кристаллизация переохлажденной воды с нагревом системы ($B'C'$). После индукционного периода в процессе охлаждения ($C'D'$) начинается образование гидрата ($D'F'$).

«Вода расплавленного гидрата» ($ABCD$). Превалирует тенденция, предвещающая пере-

ход метастабильного состояния «вода – метан» в систему «гидрат – переохлажденная вода», а не в лед.

Представленные результаты экспериментальных исследований области метастабильного состояния гидратообразующей системы «вода – углеводороды алканового ряда» убедительно свидетельствуют о том, что кинетика процесса фазового перехода в значительной степени предопределяется термической историей воды, из которой формируется искомая фаза (гидрат, лед). Полученные знания необходимо учитывать при моделировании фазовых переходов, связанных с процессами гидратообразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ). Грант № РК 01201358147.

Список литературы

1. Методика ГСССД МЭ 118-05. Методика экспериментального исследования пограничных кривых и изохорной теплоемкости углеводородных смесей в диапазоне температур 110...420 К и давлений до 60 МПа / В.П. Воронов, П.В. Попов, В.М. Булейко. – М.: Российский научно-технический центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия, 2005. – 42 с.
2. Булейко В.М. Закономерности фазовых превращений углеводородных смесей в нефтегазоносных пластах разрабатываемых месторождений (по экспериментальным данным): дис. д.т.н. / Булейко Валерий Михайлович. – М.: ИПНГ РАН, 2007. – 277 с.
3. Булейко В.М. Экспериментальное исследование термодинамических свойств гидратов углеводородов алканового ряда / В.М. Булейко, Г.А. Вовчук, Б.А. Григорьев // Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. тр. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2012. – С. 282–298.
4. Sloan E. Dendy. Clathrate Hydrates of Natural Gases: Third Edition / E. Dendy Sloan, Carolyn A. Koh. – CRC Press. – 721 p.