

УДК 548.562

Мотигулин Ренат Рустемович, студент, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, rmotigulin@bk.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА САМОКОНСЕРВАЦИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Аннотация. Как известно, трудности отбора керна в условиях многолетнемерзлых пород связаны первую очередь с тем, что при нарушении термобарических условий возникает риск попадания в область высоких скоростей разложения газового гидрата (ГГ), в результате чего он теряет большую часть своей массы, разлагаясь на метастабильную воду и газ. При этом происходит характерное «шипение», сопровождающее выделение газа. Актуальной задачей является изучение особенностей самоконсервации ГГ, предполагающей образование тонкой ледовой корки на поверхности гидрата, непроницаемой для газа. В ходе самоконсервации фильтрация газа через такой слой замедляется, агрегат становится стабильным и устойчивым к температурным условиям, что позволяет без труда извлечь гидратонасыщенный керн для последующего изучения в лабораторных условиях.

Annotation. As is known, the difficulties of core sampling in permafrost conditions are primarily due to the fact that when thermobaric conditions are violated, there is a risk of gas hydrate (GG) entering the region of high decomposition rates, as a result of which it loses most of its mass, decomposing into metastable water and gas. In this case, a characteristic "hissing" occurs, accompanying the release of gas. An urgent task is to study the features of GG self-preservation, which involves the formation of a thin ice crust on the surface of the hydrate, impervious to gas. During self-preservation, gas filtration through such a layer slows down, the unit becomes stable and resistant to temperature conditions, which makes it possible to easily extract the hydrate-saturated core for subsequent study in the laboratory.

Ключевые слова: эффект самоконсервации, газовые гидраты, криолитозона, отбор керна, термобарические условия, разложение гидратов, фильтрация газа, метастабильное состояние, ледяной барьер, фазовое равновесие.

Keywords: self-preservation effect, gas hydrates, cryolithozone, core sampling, thermobaric conditions, hydrate decomposition, gas filtration, metastable state, ice barrier, and phase equilibrium.

Введение

Газовые гидраты — относительно новый и потенциально обширный источник природного газа. Они представляют собой молекулярные соединения воды и метана, находящиеся в стабильном термодинамическом состоянии при низких температурах и высоких давлениях. С постепенным истощением традиционных запасов углеводородов возникает вопрос тщательного изучения свойств криолитозоны, содержащей метан в гидратной форме. На данный момент точной оценки запасов данного нетрадиционного типа углеводородных ресурсов нет. В среднем величина запасов по разным оценкам варьируется в пределах от 200 до 2000 трлн куб. м [1].

Самоконсервация газового гидрата

Некоторыми исследователями [2] было доказано, что при определенных термобарических условиях скорость разложения ГГ замедляется, в результате чего резко падает или полностью прекращается выход газа. Одним из первых результатов экспериментов с образцами гидрата метана (структура КС-1) и гидрата метан-пропана (структура КС2) являлась неожиданно высокая стабильность этих образцов после сброса давления до атмосферного при температурах $-1...-18$ °С и их хранении в морозильной камере при указанных температурах.

Исследования японских ученых [2] доказали существование медленной (лимитирующей) стадии разложения газовых гидратов. Этот диапазон температур, по их оценкам, составил от -33 °С до -2 °С. Самая медленная скорость наблюдается при -5 °С и пластовом давлении порядка 1 МПа.

Понимание процесса самоконсервации дает большие преимущества при разведочном бурении с отбором керна. К примеру, зная, что при определенных условиях скорость разложения минимальна, можно подобрать тип бурового раствора, продолжительность циркуляции и параметры режима бурения, которые обеспечат образование тонкой непроницаемой корки льда на поверхности керна, который при извлечении будет стабилен.

Определение толщины фильтрационной корки

На данный момент нельзя точно установить аналитическую зависимость между проницаемостью льда и толщиной корки, так как это требует дополнительных микроструктурных исследований на шлифах. В предположении того, что фильтрация в корке подчиняется закону Дарси и движущей силой является перепад давления, то скорость фильтрации в зависимости от толщины δ приобретает вид:

$$j = S\rho_g \frac{k_f}{\mu} \frac{P - P_0}{\delta}, \quad (1)$$

где δ – толщина фильтрационной корки, j – скорость потока (массовый поток) [кг/с], P – поровое давление, P_0 – давление в скважине.

В свою очередь, коэффициент проницаемости k_f зависит от размеров поровых каналов и плотности пор на поверхности клатрата:

$$k_f = \frac{\Pi d_p^2}{32}, \quad (2)$$

$$\Pi = \sigma \frac{\pi d_p^2}{4}, \quad (3)$$

где σ – плотность пор, d_p – диаметр пор.

При малых значения порового давления скорость диффузии газа будет определяться скоростью физико-химического превращения в псевдоаррениусовской форме:

$$r = Sk_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (P^{eq} - P), \quad (4)$$

где P^{eq} – равновесное давление, определяемое эмпирически:

$$\lg(P^{eq}) = 5,6414 - \frac{1154,6078}{T}, \quad (5)$$

Введем коэффициент b , характеризующий распад гидрата, численно равный отношению скорости фильтрации в корке j к скорости фазового превращения r . Чем меньше этот коэффициент, тем меньше скорость фильтрации и больше газа остается в порах

$$b = \frac{j}{r} \quad (6)$$

Коэффициент b , который обеспечил бы самоконсервацию, находится в диапазоне от 0,03 до 0,11, т.е. соответствующем распаду (на переохлажденную воду и газ) 3-11 % гидрата. Именно такие значения способствуют сохранению газа в ГГ и предотвращению потерь большей его части. В таблице 1 представлены начальные условия для моделирования процесса.

Таблица 1 – Начальные известные условия для расчёта корки

Параметр	T	d_p	σ	b	k_0	S_h	E_a	P_0	μ	$P^{ср}$
Размерность	К	мкм	шт/м	д/ед.	кг/(м ² *атм*с)	м ²	кДж/моль	атм	Па·с	атм
Величина	270	1	10 ⁵	0,05-0,11	1,98 · 10 ⁸	4,9 · 10 ⁻⁶	78,4	18	1,03 · 10 ⁻⁵	23,2

Построим зависимость b от давления в порах при скважинном давлении 18 МПа и постоянной температуре -3°С (рисунок 1).

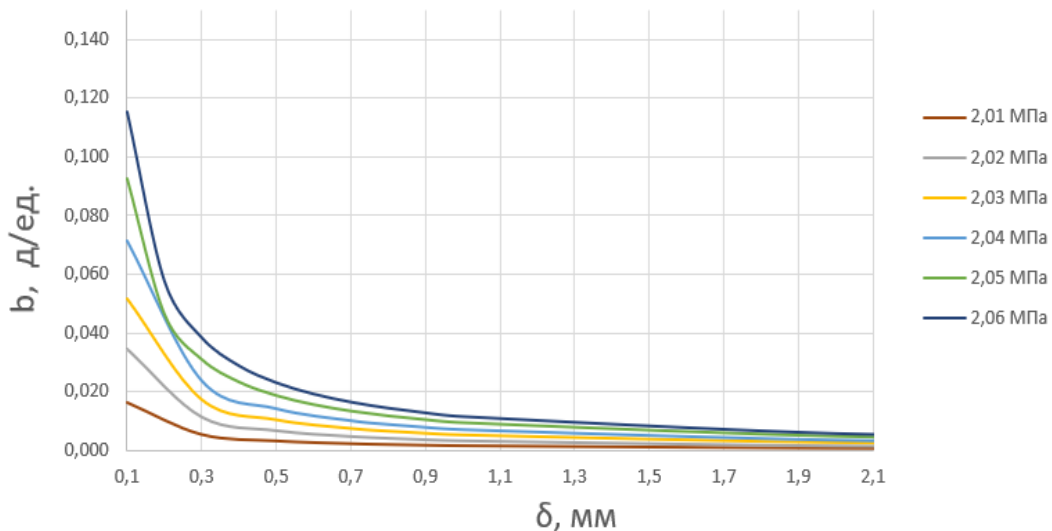


Рисунок 1 – Зависимость коэффициента распада b от δ и порового давления P [составлено автором]

Данный график показывает, что при толщинах корки в диапазоне от 0,1 до 0,4 мм при различных поровых давлениях коэффициент распада меньше 4%,

что не противоречит значениям распада гидрата, полученным ранее при исследовании кинетики разложения. Стоит отметить, что при всех расчетах не учитывалась энтальпия процесса кристаллизации корки. Все ещё открытым остается вопрос, касающийся порового давления, а именно скорости увеличения давления и её влияния на нарастание корки. Эти параметры играют важную роль в данном процессе.

Влияние глинистости и засоленности на проницаемость ледовой корки

Несмотря на то, что лед считается крышкой все же некоторым исследователям все равно удается определить его проницаемость.

Во многом на проницаемость гидратонасыщенных грунтов влияют минералогический состав льда-цемента, содержание поровой влаги, структурные особенности мерзлых грунтов и наличие глинистых частиц.

Так как основой для большинства растворов является глина, то изучение гидратообразования в глинистых суспензиях представляет огромный практический интерес.

На сегодняшний день в этом вопросе имеются отдельные успехи и проведены многочисленные исследования. Но, несмотря на имеющиеся исследования, фильтрационные характеристики пород в зависимости от фазовых переходов влаги в лед и гидрат остаются изученными не в полной мере.

Так были изучены процессы гидратообразования пород, содержащих разные глинистые минералы, отличающиеся по своему строению.

Заметное снижение проницаемости наблюдалось в песчаных породах, содержащих глинистые частицы монтмориллонитового и каолинитового типа, причем лучше всего показали себя породы, содержащие каолин (проницаемость снизилась почти в 8 раз). Это связано с тем что бентонит в большей степени подвержен гидратации и лед переходит в значительно меньшее количество влаги. Эксперименты проводились как для мерзлых, так и для слегка подтаявших пород, и в обоих случаях проницаемость заметно

снижалась. На рисунках 2 и 3 показаны результаты исследования проницаемости талых и мерзлых грунтов.

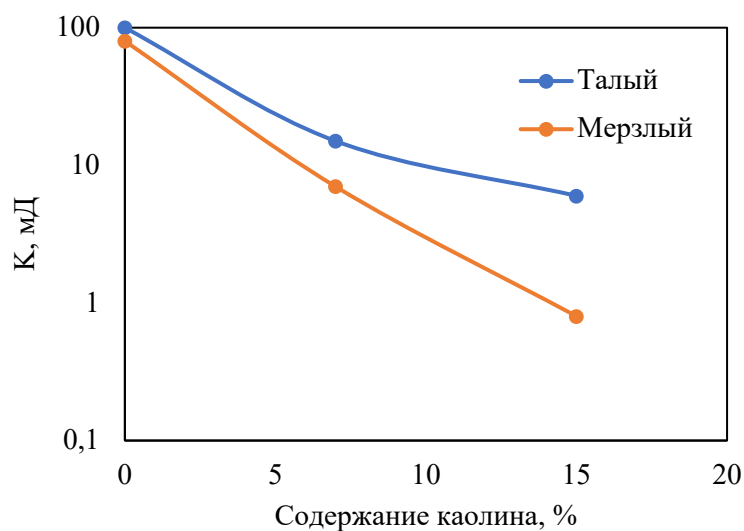


Рисунок 2 – Зависимость проницаемости от содержания каолина

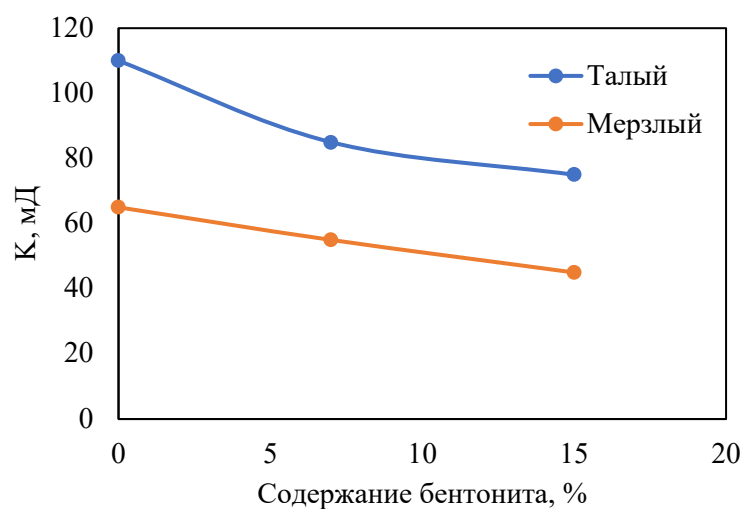


Рисунок 3 – Зависимость проницаемости от содержания бентонита

Кроме присутствия глин на гидратообразование и проницаемость ледовой корки будет влиять степень влажности глины и присутствие солей.

В работах В.С. Якушева можно встретить серию различных экспериментов по гидратообразованию в различных по влагосодержанию глинах. Оказалось, что при влажности 80-99%, когда образец представлял

собой суспензию, гидратообразование наблюдалось при повышенных температурах (близких к нулю), тогда как при небольшой влажности образование гидратов в замороженной глине не было. При влажности около 64% замороженный образец напоминал вулканическую пемзу, поры которой заполнены гидратами.

На устойчивость глиногидратной корки также влияет присутствие солей. Как показывают опыты даже небольшое увеличение засоленности может подавить образование гидратов на поверхности, исследуемых образцов.

Список литературы

1. Истомина, В. А., Якушев, В. С. Газовые гидраты в природных условиях / В. А. Истомина, В. С. Якушев. – Москва: Недра, 1992 – 236 с.
2. Макогон, Ю. Ф. Природные газовые гидраты: распределение, модели образования, ресурсы / Ю. Ф. Макогон // Российский химический журнал. – 2003. – № 3. – С. 70-79.
3. Пичугин З. А. Газогидраты: условия залегания, технологии обнаружения и добычи / Пичугин З. А. // Международный научный журнал «инновационная наука». – 2017. – № 5. – С. 37-42.
4. Рожков, А. Н. Механическая модель самоконсервации гидрата метана в газовой среде / А. Н. Рожков // Известия РАН. Механика жидкости и газа. – 2021. – № 1. – С. 94-105.
5. Якушев В. С. Формирование скоплений природного газа и газовых гидратов в криолитозоне: специальность 25.00.12: Диссертация на соискание доктора геолого-минералогических наук / Якушев В. С. – Москва, 2009. – 233 с.

References

1. Istomin, V. A., Yakushev, V. S. Gas Hydrates in Natural Conditions / V. A. Istomin, V. S. Yakushev. – Moscow: Nedra, 1992 – 236 p.

2. Makogon, Yu. F. Natural Gas Hydrates: Distribution, Formation Models, and Resources / Yu. F. Makogon // Russian Chemical Journal. – 2003. – No. 3. – Pp. 70-79.
3. Pichugin Z. A. Gas hydrates: conditions of occurrence, technologies of detection and extraction / Pichugin Z. A. // International scientific journal "innovative science". – 2017. – № 5. – Pp. 37-42.
4. Rozhkov, A. N. A mechanical model of self-preservation of methane hydrate in a gaseous medium / A. N. Rozhkov // Izvestiya RAS. Mechanics of liquid and gas. – 2021. – No. 1. – Pp. 94-105.
5. Yakushev, V. S. Formation of Natural Gas and Gas Hydrate Deposits in the Cryolithozone: Speciality 25.00.12: Dissertation for the Degree of Doctor of Geological and Mineralogical Sciences / V. S. Yakushev. – Moscow, 2009. – 233 p.