

**Результаты расчетов глубины ореола
оттаивания трубопровода**

Тип грунта	Глубина ореола оттаивания, м		
	через 1 год	через 3 года	через 5 лет
Суглинок	0,91	1,67	1,8
Песок	2,37	3,4	4,4

Методом конечных элементов проанализирована динамика изменения температурного поля грунтового массива в течение 5 лет эксплуатации трубопровода. Для обеспечения достаточной точности решения шаг расчета по времени составлял 10 дней.

В таблице представлены результаты расчетов глубины ореола оттаивания трубопровода для двух типов грунтов: суглинка и песка.

Заключение

Проведены расчеты ореола оттаивания грунтового основания трубопровода без учета теплоизоляции. Полученные результаты позволяют оценить степень опасности участков, определив глубину протаивания основания подземного трубопровода. С течением времени глубина протаивания монотонно увеличивается, в песчаном грунте процесс оттаивания происходит интенсивнее. Эксплуатация трубопровода с положительной температурой усиливает процесс осадки трубопроводной системы.

Сравнение итогов расчета с аналогичными результатами исследований ряда авторов [5,6]

показало достоверность полученных результатов прогнозирования развития ореола оттаивания. Для расчета ореола оттаивания, обеспечивающего приемлемую точность, необходимо учитывать изменения значения льдистости.

Литература

1. *Геокриология СССР. Западная Сибирь* / Под ред. Э.Д. Ершова. – М.: Недра, 1988.
2. *Левин А.И.* Хладостойкость и надежность трубопроводов Крайнего Севера: Дис. ... д-ра техн. наук. – Якутск, 2002.
3. *Пермяков П.П.* Влияние криолитозоны в основании подводного перехода газопровода через р. Лену // Газовая промышленность. – 2013. – №2. – С. 59–61.
4. *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. – М.: Наука, 1977.
5. *Fu Zaiguo, Yu Bo, Zhu Jie, Li Wang.* Thaw characteristics of soil around buried pipeline in permafrost regions based on numerical simulation of temperature fields // Journal of Thermal Science and Technology. 2012. V. 7, issue 1. – P. 322–333.
6. *Lin Lijun; Liu Jianjun; Pei Guihong.* Numerical Simulation of Soil Temperature Field Surrounding Underground Heat Pipe in Permafrost Region. International Symposium on Multi-field Coupling Theory of Rock and Soil Media and Its Applications. – 2010. – P. 471–476.

Поступила в редакцию 23.04. 2015 г.

УДК 553.981

**Исследование свойств гидратов природного газа, полученных
из растворов хлорида натрия**

Л.П. Калачева, А.Ф. Федорова

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

На основании проведенных экспериментальных исследований установлено, что минерализация растворов хлорида натрия влияет на процессы образования и разложения гидратов природного газа. В зависимости от концентрации растворов изменяются свойства образующихся гидратов: размеры, формы образцов, объемы газов, заключенных в клатратную фазу. Процесс диссоциации гидратов рассматривается как гетерогенная реакция на поверхности и может быть описан кинетикой топомехимических реакций. С увеличением минерализации растворов скорости разложения гидратов возрастают за исключением реакции диссоциации образца, полученного из 5% раствора.

Ключевые слова: гидраты природного газа, минерализация растворов, процессы образования и разложения гидратов.

КАЛАЧЕВА Людмила Петровна – к.х.н., в.н.с., lprko@mail.ru; ФЕДОРОВА Айталипа Федоровна – к.т.н., в.н.с., faitalina@mail.ru.

Investigation of Properties of Natural Gas Hydrates Formed from Solutions of Sodium Chloride

L.P. Kalacheva, A.F. Fedorova

Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk

On the basis of experimental studies it was found that the mineralization of sodium chloride solutions affects natural gas hydrates formation and decomposition processes. Depending on the solution concentrations the properties of the forming hydrates: sizes, shapes, designs, the gas volume enclosed in a clathrate phase are changed. The process of hydrate dissociation is considered as a heterogeneous reaction on the surface and it can be described by kinetics of topochemical reactions. With increasing of the solution mineralization the speed of the hydrate samples decomposition with the exception of the dissociation reaction of the sample obtained from a 5% solution is magnified.

Key words: natural gas hydrates, mineralization of solutions, processes of formation and dissociation of hydrates.

Введение

Природные газовые гидраты присутствуют в районах вечной мерзлоты и на дне океана, где имеются условия, необходимые для их устойчивого существования. К настоящему времени установлено, что около 98% залежей газогидратов являются аквамаринными и сосредоточены на шельфе и континентальном склоне Мирового океана [1]. Залежи природных газогидратов считаются альтернативным источником углеводородов. Для освоения этих месторождений рассматриваются три основных метода вызова притока газа из гидратного пласта: понижение давления ниже равновесного давления; нагрев гидратосодержащих пород выше равновесной температуры, а также их комбинация [2]. Все они основаны на применении диссоциации – процесса, в ходе которого гидраты распадаются на более простые составляющие. Аквамаринные гидраты находятся в равновесии с морской водой, основным компонентом которой является хлорид натрия. Очевидно, что растворы электролитов влияют на процессы образования и диссоциации газовых гидратов. В частности, электролиты сдвигают кривую равновесия образования гидратов газа в область высоких давлений и более низких температур [3]. Однако мало что известно о их влиянии на процесс диссоциации газогидратов.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись гидраты природного газа, синтезированные из растворов, имитирующих пластовые флюиды хлор-натриевого типа с концентрациями 5, 10, 15%. В табл. 1 представлены физико-химические свойства водных растворов хлорида натрия. Состав природного газа, взятого для гидратообразования,

Таблица 1

Физико-химические свойства водных растворов хлорида натрия

Концентрация растворов			Плотность, ρ , г/см ³	Вязкость, μ , МПа·с	Ионная сила, I , моль/л	Активность воды, $a(\text{H}_2\text{O})$
ω , %	C , моль/л	минерализация, г/л				
5	0,88	51,48	1,034	1,083	0,88	0,970
10	1,82	106,47	1,071	1,191	1,82	0,935
15	2,88	168,48	1,109	1,342	2,88	0,893

следующий: метан – 92,7; этан – 5,24; пропан – 1,21; изобутан – 0,10; н-бутан – 0,12; углекислый газ – 0,05 и азот – 0,58 % мол. Средняя молярная масса газа – 17,25 г/моль.

Вязкость (ГОСТ 33–82) и плотность (ГОСТ 3900–85) приготовленных растворов хлорида натрия определяли при температуре 20°C.

Компонентный состав газа исследовали методом газодсорбционной хроматографии на газовом хроматографе GC–2010 Plus ATF (Shimadzu, Япония). Для разделения компонентов газовой смеси использовались колонки RT-MSieve5A (длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм) и Rt-Q-Bond (длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм). Для регистрации пиков компонентов использовались детекторы по теплопроводности, температура детектора 240°C, подъем температуры со скоростью 10°C/мин (ГОСТ 31371.7–2008).

Экспериментальная часть

В работе для получения гидратов использовались рассолы, общая минерализация которых выше 50 г/л, плотность и вязкость которых растут с повышением содержания хлорида натрия. С увеличением концентрации растворов изменяются их термодинамические свойства: ионная

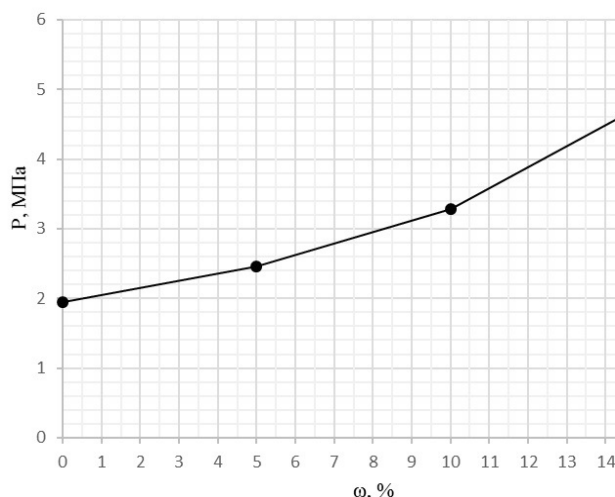


Рис. 1. Равновесные условия гидратообразования природного газа при $T=278$ К в зависимости от минерализации

сила растворов растет, а активность воды уменьшается (табл.1).

Существование природного газа с минерализованными растворами в пластовых условиях приводит к смещению фазовой кривой равновесия гидратообразования в область более высоких давлений. Расчетами равновесных условий установлено, что равновесное давление гидратообразования из чистой воды при $T=278$ К составляет 1,94 МПа. По сравнению с чистой водой давление гидратообразования из рассолов при 278 К увеличивается, в частности, 5, 10 и 15% растворы хлорида натрия образуют гидраты при 2,46; 3,28 и 4,79 МПа, соответственно (рис. 1).

Гидраты природного газа получали в реакторе высокого давления объемом 1000 см^3 при температуре 278 К и давлении 19,6 МПа. Для обеспечения изотермических условий гидратообразования реактор устанавливался внутри термостатируемой холодильной камеры. Детальное описание экспериментальной установки, а также методик получения гидратов и их диссоциации приведены в [4].

Результаты и их обсуждение

Процесс гидратообразования считали законченным при достижении постоянного значения давления в реакторе. Установлено, что минерализация растворов влияет на изменение давления в процессе образования гидратов: чем выше концентрация раствора, тем меньше изменение давления в камере (табл. 2). Соответственно изменению ΔP уменьшается объем заключенного в гидрат газа (табл. 2). Компонентный состав газов, выделившихся из гидратов, приведен в

Таблица 2

Зависимость изменения давления при гидратообразовании и объема газа в гидратах от минерализации растворов

Минерализация, г/л	0	51,5	106,5	168,5
ΔP , МПа	4,14	4,11	3,88	2,25
$V_{\text{газа в гидрате}}$, л	14,23	11,65	5,37	1,72

Таблица 3

Компонентный состав газов в гидратах в зависимости от минерализации растворов

Минерализация, г/л	Содержание компонентов, % мол.					$M_{\text{газа-гидратообразователя}}$, Г/МОЛЬ
	метан	этан	пропан	изобутан	н-бутан	
0	78,86	14,58	5,60	0,54	0,23	19,84
51,5	76,83	15,25	7,01	0,55	0,21	20,39
106,5	70,50	16,28	11,62	1,07	0,25	22,04
168,5	69,45	13,47	15,22	1,54	0,21	22,86

табл. 3. С увеличением минерализации растворов в гидратах уменьшается содержание метана. Зависимость содержания этана от концентрации растворов имеет экстремальный характер с максимумом, соответствующим 10% раствору. Концентрации пропана и изобутана увеличиваются, а содержание н-бутана в гидратах находится в пределах статистической ошибки. Концентрирование углеводородов C3-C4 в твердой фазе приводит к увеличению средней молекулярной массы газа-гидратообразователя.

Разложение гидратов является гетерогенным процессом, протекающим на поверхности раздела фаз. Реакция разложения гидратов вполне адекватно может быть описана кинетикой топочимических реакций. Для топочимических реакций характерно нарастание скорости реакций в начальные моменты процесса и достижение ею предельного значения с последующим постепенным спадом до нуля. Скорость топочимических реакций выражается через степень превращения вещества α [5]. При диссоциации гидратов за степень разложения принято отношение объема газа, выделившегося к моменту времени t , к объему газа, выделившегося при полном разложении гидрата. Средняя скорость диссоциации гидратов определяется как обратная величина времени разложения 50% гидратов [6].

Эксперименты по изотермному разложению гидратов при атмосферном давлении, полученных из разных растворов, показали, что кривые диссоциации имеют разный характер (рис. 2).

Влияние размеров и формы образцов гидратов, плотности, пористости на скорость их диссоциации отмечают практически все исследова-

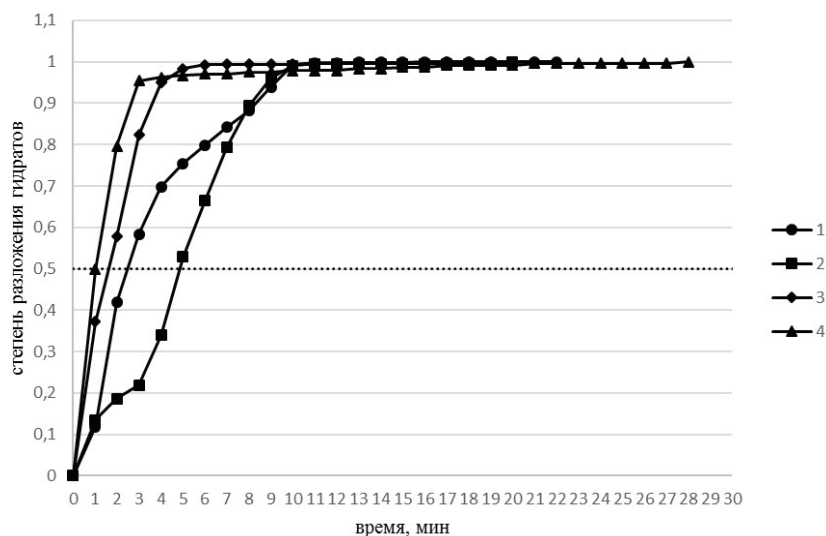


Рис. 2. Кинетика диссоциации гидратов, полученных из растворов разной минерализации: 1 – вода; 2 – 5% раствор NaCl; 3 – 10% раствор NaCl; 4 – 15% раствор NaCl; пунктирная линия соответствует степени превращения $\alpha=0,5$

тели, изучавшие особенности разложения гидратов газов. Поэтому для визуального определения формы и объема образовавшихся гидратов камеры были вскрыты без разложения. На рис. 3, а представлены фотографии гидратов, полученных из чистой воды. Они представляют собой рыхлые нитевидные кристаллы белого цвета, распределенные по всему объему камеры. Гидраты из 5% раствора хлорида натрия образовались по боковым стенкам камеры, имеют плотную монолитную структуру и высоту 7–8 см (рис. 3, б). Из 10% и 15% растворов образуются гидраты в виде отдельных кусков размерами 2–3 см (рис. 3 в, г) на дне камеры.

В ходе выполненных исследований обнаружено, что различные виды образцов гидратов содержат разное количество газа и разлагаются

с разной скоростью (табл.2, рис.2). Нитевидные кристаллы, полученные из воды, содержали максимальный из исследованных образцов гидратов объем газа и диссоциировали со скоростью $0,40 \text{ мин}^{-1}$.

Монолитный образец, полученный из 5% раствора хлорида натрия, разлагался медленнее остальных – средняя скорость реакции составила $0,21 \text{ мин}^{-1}$. Кривая 2 (рис.2) разложения монолитного образца, в отличие от других кривых, имеет S-образную форму. Первый участок отвечает быстрому начальному выделению адсорбированного на поверхности гидрата газа, далее следует участок, соответствующий индукционному

периоду, при котором происходит разложение небольшого количества гидрата. После индукционного периода гидрат начинает разлагаться с большой скоростью почти до полной диссоциации.

Отдельные куски гидратов, которые были получены из 10 и 15% растворов хлорида натрия, содержат небольшой объем газов и разлагаются быстро. Средние скорости разложения этих образцов составили $0,59$ и $0,90 \text{ мин}^{-1}$, соответственно. Таким образом, минерализация растворов влияет на скорость разложения гидратов. С повышением концентрации раствора хлорида натрия скорость разложения гидратов возрастает за исключением реакции диссоциации монолитного образца, полученного из 5% раствора. По-видимому, именно размер и форма образца

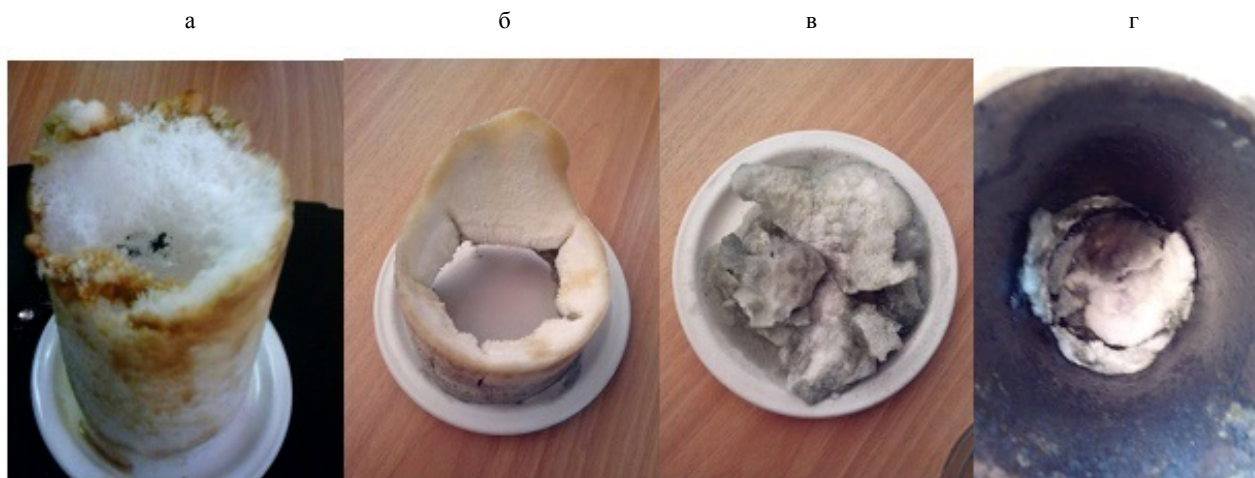


Рис. 3. Гидраты природного газа, синтезированные из воды и растворов хлорида натрия: а – 0%; б – 5%; в – 10%; г – 15%

гидрата, полученного из 5% раствора, влияют на скорость его разложения.

Выводы

На основании проведенных экспериментальных исследований установлено влияние степени минерализации растворов на процессы образования и разложения гидратов природного газа. В зависимости от концентрации растворов изменяются размеры, форма и плотность образующихся гидратов. С увеличением концентрации растворов уменьшаются объемы газов, заключенных в клатратную фазу.

Процесс диссоциации гидратов может быть описан кинетикой топохимических реакций. Скорости разложения гидратов возрастают с увеличением минерализации растворов, а также зависят от размеров и формы гидратов.

Литература

1. *Макогон Ю.Ф.* Природные газовые гидраты: распространение, модели формирования, ресурсы // Рос. хим. журн. – 2003. – Т. 47, №3. – С. 59–69.

2. *Сухоносенко А.Л.* Термогидродинамическое моделирование процессов разработки газогидратных месторождений: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 25.00.17. – М.: ИПНГ РАН, 2013. – 28 с.

3. *Mimachi H. et al.* Dissociation behaviors of methane hydrate formed from NaCl solutions, *Fluid Phase Equilibria* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2015.10.029>.

4. *Калачева Л.П.* Механохимические превращения синтетических гидратов природного газа: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13. – Томск: ИХН СО РАН, 2010. – 109 с.

5. *Каретников Г.С.* Практикум по физической химии: Учебное пособие / Г.С. Каретников, Н.А. Козырева, И.В. Кудряшов и др.; Под ред. И.В. Кудряшова. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.

6. *Нестеров А.Н.* Кинетика и механизм гидратообразования газов в присутствии поверхностно-активных веществ: Дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04. – Тюмень: ИКЗ СО РАН, 2006. – 279 с.

Поступила в редакцию 10.03.2016