

МИРОВОЙ И ОТЧЕСТВЕННЫЙ ОПЫТ ИЗУЧЕНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Серебрякова Валентина Ивановна

старший преподаватель

Астраханский инженерно-строительный институт
414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 18
E-mail: Geologi2007@yandex.ru

Серебряков Олег Иванович

доктор геолого-минералогических наук, профессор

Астраханский государственный университет
414000, Российская Федерация, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1
E-mail: Geologi2007@yandex.ru

В настоящее время проявляются проблемы образования газовых гидратов, осложняющие технологию разведки, добычи, транспорта, хранения и переработки газов. Природные газы в определенных термодинамических условиях вступают в соединение с водой и образуют кристаллы газогидратов. Эти кристаллы скапливаются в различных системах трубопроводов, скважин, промыслов. Условия борьбы с газогидратами являются довольно сложными. Уровень стоимости методов предупреждения и ликвидации газогидратов в системах разведки, добычи и транспорта сырья растет. Впервые гидрат газа был получен членом Королевского общества Англии (впоследствии его президентом) Г. Дэви в 1811 г. В 20-х гг. изучением гидратов занимался известный физик М. Фарадей. В 1823 г. он впервые определил состав гидрата хлора. В течение последующего столетия были получены равновесные кривые некоторых газогидратов, изучены их составы. Но свойства гидратов практически оставались не изученными, в особенности влияние газогидратов на окружающие осадочные породы и пластовые воды. Вплоть до последнего времени исследования гидратов газов носили чисто академический характер. Свойства гидратов не были изучены настолько, чтобы найти полезное применение в промышленности. В 60-х гг. прошлого столетия к изучению гидратов газов привлекаются современные инструментальные методы исследований, появляются серьезные теоретические обобщения, в результате которых были исследованы основные структурные особенности различных газогидратов, изучены их некоторые свойства.

Ключевые слова: газогидрат, геология, состав, свойства, скважина

INTERNATIONAL AND DOMESTIC EXPERIENCE IN THE STUDY OF GAS HYDRATES

Serebryakova Valentina I.

Senior Lecturer

Astrakhan Institute of Civil Engineering
18 Tatishchev st., Astrakhan, 414056, Russian Federation
E-mail: Geologi2007@yandex.ru

Serebryakov Oleg I.

D. Sc. in Geology and Mineralogy, Professor

Astrakhan State University
1 Shaumyan sq., Astrakhan, 414000, Russian Federation
E-mail: Geologi2007@yandex.ru

Currently manifest problems of gas hydrate formation, complicating technology exploration, production, transportation, storage and processing of gas. Natural gases in certain thermodynamic conditions come into connection with the water and form crystals of gas hydrates accumulated in the various piping systems, wells, and crafts. Terms of combat gas hydrates are complex, cost methods of prevention and elimination of gas hydrates in the systems of exploration, production and transportation of raw materials are rising. First gas hydrate was obtained by a member of the Royal Society of England (later its president) H. Davy in 1811 in the 20s study hydrates engaged renowned physicist Michael Faraday , who in 1823 first defined the composition of chlorine hydrate. During the next century were obtained equilibrium curves of some gas hydrates studied their compositions, but the properties of hydrates have remained virtually unexplored, especially the influence of gas hydrates on the surrounding sedimentary rocks and formation waters. Until recently, studies of gas hydrate were purely academic. Properties of hydrates were examined as to find a useful application in the industry. In the 60s of the last century to the study of gas hydrate involved modern instrumental methods of research, there are serious theoretical generalizations, which resulted in the study the main structural features of the various hydrates, studied some of their properties.

Keywords: gas hydrate, Geology, composition, properties, borehole

Впервые в промышленных инженерно-геологических условиях явления газогидратообразования были выявлены в районах развития вечной мерзлоты Восточной Сибири (рис. 1). Е.С. Баркан, Ю.В. Макагон и другие исследователи установили, что процессы газогидратообразования в газовых скважинах этих регионов не оказывали замораживающего воздействия на породы. Так как эти породы находятся длительное геологическое время в естественном замороженном состоянии.

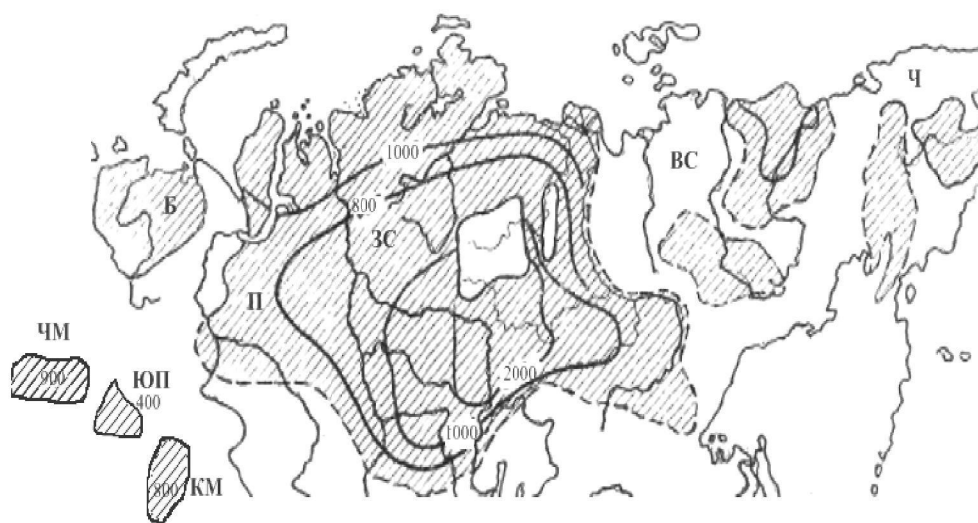


Рис. 1. Карта распространения зоны возможного гидратообразования в регионах России (по материалам Ю.Ф. Макагон, Е.С. Баркан, В.И. Серебряковой и др.)

▨ – зоны гидратообразования; регионы: ЧМ – черноморский, ЮП – юго-западный Прикаспий, КМ – Каспийское море, Б – Беломорский, П – Печорский, ЗС – Западносибирский, ВС – Восточносибирский, Ч – Чукотский.
—1000 – глубина зоны гидратообразования

Механизм формирования газогидратов определяется многочисленными факторами. Основными из них являются следующие: термодинамический режим геологического разреза, динамическая интенсивность миграции углеводородов, состав газов, степень газонасыщенности и минерализация пластовых вод, литологическая характеристика осадочных пород геологического разреза и др. Для современной термодинамической характеристики недр условиям перехода метана в гидрат соответствуют давления и температуры на глубинах, начиная с 130–250 м – для полярных зон, 350 м – для умеренных зон, 600 м – для экваториальной зоны.

Гидраты являются соединениями молекулярного типа, возникающими за счет вандерваальсовых сил. Химические связи у гидратов отсутствуют. Поскольку при их образовании не происходит спаривания валентных электронов и пространственного перераспределения электронной плотности в молекуле.

Гидраты газов имеют шесть различных форм в зависимости от молекулярной характеристики и структурных форм внутренних ячеек:

- 1) молекулярные соединения, характеризующиеся взаимосвязанными сквозными полостями – проходами;
- 2) каналные комплексы, образующиеся, когда молекулы-клатратообразователи образуют кристаллическую решетку с трубчатыми полостями;
- 3) слоистые комплексы, в которых имеются чередующиеся слои молекул, образующих клатрат, и молекул-включений;
- 4) комплексы с внутримолекулярным полым пространством, когда образующаяся молекула представляет собой крупную молекулу, имеющую вогнутость или углубление, в котором располагается молекула-включение;
- 5) линейные полимерные комплексы образуются молекулами клатрата, имеющие трубкообразную форму;
- 6) клатраты, образуемые в тех случаях, когда молекулы-включения заполняют замкнутые ячейки, по форме близкие к сферическим.

Химической связи не существует между молекулами воды, образующими структурную решетку гидратов, и включенными в них молекулами газа. Молекулы воды при образовании гидрата и сооружении полостей как бы раздвигаются молекулами газа, заключенными в эти полости. Удельный объем воды в гидратном состоянии возрастает до 1,26–1,32 г/см³.

Внешне гидраты выглядят в виде четко выраженных прозрачных кристаллов разнообразной формы. Гидраты, полученные в турбулентном потоке, представляют собой аморфную массу плотно спрессованного снега. Гидраты обладают высокой сорбционной способностью. Иногда наличие сорбционной пленки жидких углеводородов на поверхности кристаллов приводит к тому, что они выглядят оплавленными.

Состав газа определяет условия образования гидратов – чем выше молекулярная масса индивидуального газа или смеси газов, тем ниже требуется давление для образования гидрата при одной и той же температуре.

Природные газы газовых, газоконденсатных и нефтегазовых месторождений представляют собой большей частью смеси различных углеводородов. Природные газы часто содержат углекислоту, сероводород, азот и редкие газы. Наличие кислых газов резко улучшает условия гидратообразования (табл. 1).

Промысловая инженерно-геологическая практика подтверждает, что процессы образования и накопления гидратов могут развиваться в условиях различного насыщения газа парами воды.

Таблица 1

Средний состав газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений

Месторождение	Объемное содержание компонентов, %								Относительная плотность
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ +b	CO ₂	H ₂ S	N ₂ +R	
Астраханское	51	1,7	0,2	0,1	5	16	25	3	0,8
Оренбургское	81	4	2,0	1,1	2,0	1,1	2,0	6,8	0,68
Уренгойское	89	4,9	1,6	0,9	2,7	0,2	–	0,4	0,66
Ямбургское	90,2	4,3	1,7	0,7	2,0	0,9	–	0,4	0,63
Харасавейское	96	2,3	0,7	0,2	–	0,3	–	0,5	0,57
Самотлорское	86	3,7	2,6	3,9	3,1	0,5	–	0,2	0,86
Мессояхское	97	0,7	0,1	–	–	0,6	–	1,6	0,57
Усинское	89	4,8	1,8	1,6	0,7	0,1	–	2,0	0,79
Марковское	76	12	5,4	4,0	2,2	0,1	–	0,2	0,93
Шебелинское	92	4	1,1	0,5	0,3	0,1	–	2,0	0,61
Лак (Франция)	64	2,8	1,2	0,7	0,9	9,7	15,3	0,9	0,77
Эмори (США)	39	6,4	3,5	2,1	0,7	4,8	42,4	1,0	0,95

Влагосодержание газа определяют различными методами. Наиболее простой, но вполне достаточный для газопромысловой практики графический метод. Графический метод – это определение влагосодержания природного газа по таблицам в результате обработки многочисленных определений влагосодержания природного газа относительной плотности по воздуху 0,6 прямыми методами, в котором влагосодержание газов определяется из условия равновесия паров воды над гидратами. Определение влагосодержания по данной методике дает ошибку, не превышающую 4 %. Это вполне допустимо для практических расчетов. Существуют поправочные коэффициенты (табл. 2) на молекулярную массу, плотность газа C_v и соленость воды C_s .

Ввиду того, что на месторождениях юго-западного Прикаспия получены природные газы с относительной плотностью по воздуху $\rho=0,6$, находящиеся в контакте с конденсационной водой, при определении влагосодержания газов другой плотности и находящихся в контакте с минерализованной водой, выражение примет вид:

$$W = \left(\frac{A}{\rho} + B \right) C_v C_s$$

Таблица 2

**Теоретические исследования поправочных коэффициентов
(Баркан и др., 2003 и др., с добавлениями автора)**

Температура, °G	A	B	Температура, °G	A	B
– 40	0,1451	0,00347	+ 32	36,10	0,1895
– 38	0,1780	0,00402	+ 34	40,50	0,207
– 36	0,2189	0,00465	+ 36	45,20	0,224
– 34	0,2670	0,00538	+ 38	50,80	0,242
– 32	0,3235	0,00623	+ 40	56,25	0,263
– 30	0,3930	0,00710	+ 42	62,70	0,285
– 28	0,4715	0,00806	+ 44	69,25	0,310
– 26	0,5660	0,00921	+ 46	76,70	0,335
– 24	0,6775	0,01043	+ 48	85,29	0,363

– 22	0,8090	0,01168	+ 50	94,00	0,391
– 20	0,9600	0,01340	+ 52	103,00	0,422
– 18	1,1440	0,01510	+ 54	114,00	0,454
– 16	1,350	0,01705	+ 56	126,00	0,487
– 14	1,590	0,01927	+ 58	138,00	0,521
– 12	1,868	0,021155	+ 60	152,00	0,562
– 10	2,188	0,02290	+ 62	166,50	0,599
– 8	2,550	0,271	+ 64	183,30	0,645
– 6	2,990	0,3035	+ 66	200,50	0,691
– 4	3,480	0,03380	+ 68	219,00	0,741
– 2	4,030	0,03770	+ 70	238,50	0,793
– 0	4,670	0,04180	+ 72	260,00	0,841
+ 2	5,400	0,0464	+ 74	283,00	0,902
+ 4	6,225	0,0515	+ 76	306,00	0,965
+ 6	7,150	0,0571	+ 78	335,00	1,023
+ 8	8,200	0,0630	+ 80	363,00	1,083
+ 10	9,390	0,0696	+ 82	394,00	1,148
+ 12	10,720	0,767	+ 84	427,00	1,205
+ 14	12,390	0,0855	+ 86	462,00	1,250
+ 16	13,940	0,0930	+ 88	501,00	1,290
+ 18	15,750	0,1020	+ 90	537,50	1,327
+ 20	17,870	0,1120	+ 92	582,50	1,327
+ 22	20,150	0,1227	+ 94	624,00	1,405
+ 24	22,80	0,1343	+ 96	672,0	1,445
+ 26	25,50	0,1453	+ 98	725,0	1,487
+ 28	28,70	0,1595	+ 100	776,0	1,530
+ 30	32,30	0,1740	+ 110	1093,0	2,620

При относительно низких давлениях растворимость метана в воде при давлениях до 6 МПа возрастает с понижением температуры. Растворимость газа в воде с увеличением давления также растет.

При добыче и транспортировании, переработке газа изменяются давления и температуры в технологических системах, а также минерализация воды, с которой газ контактирует в залежи. Это значительно усложняет задачи прогнозирования процессов гидратообразования.

Список литературы:

1. Баркан Е. С. Зоны возможного гидратообразования на территории СССР / Е. С. Баркан, А. Н. Воронов // Советская геология. – 1982. – № 7. – С. 5–8.
2. Безверхий П. П. Метастабильная область и кривые равновесия фаз при образовании и распаде гидрата метана / П. П. Безверхий, Н. В. Кускова и другие // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – Т. 7, № 6. – С. 643–650.
3. Белослудов В. Р. Теоретические модели клатратообразования / В. Р. Белослудов, Ю. А. Дядин, М. Ю. Лаврентьев. – Новосибирск : Наука, 1999. – 129 с.
4. Билошов В. М. Математическая модель образования гидратов при течении влажного газа в трубах / В. М. Билошов // Инженерно-физический журнал. – 1984. – № 1. – С. 57–64.
5. Билошов В. М. Течение газа в трубах с учетом гидратообразования : автореф. дисс. ... канд. техн. наук / В. М. Билошов. – Москва : МИНГ, 1985. – 190 с.
6. Бондарев Э. А. Термогидродинамика образования гидратов в системах добычи и транспорта газа / Э. А. Бондарев. – Новосибирск : Наука, 1979. – 272 с.
7. Бык С. Ш. Газовые гидраты / С. Ш. Бык, Ю. Ф. Макогон, В. И. Фомин. – Москва : Химия, 1980. – 296 с.
8. Вялов С. С. Геология мерзлых грунтов / С. С. Вялов. – Москва : Стройиздат, 2000. – 464 с.
9. Гриценко А. И. Борьба с техногенными газовыми гидратами с использованием ингибиторов / А. И. Гриценко, В. А. Истомин // Химия в интересах устойчивого развития. – 1998. – Т. 6, № 1. – С. 102–119.
10. Гройсман А. Г. Теплофизические свойства газовых гидратов / А. Г. Гройсман. – Новосибирск : Наука, 1985. – 94 с.

11. Дегтярев Б. В. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в северных районах / Б. В. Дегтярев, Э. Б. Бухгалтер. – Москва : Недра, 1999. – 476 с.
12. Егоров А. В. Газогидраты непосредственно на морском дне: природное явление и его теоретическое обоснование / А. В. Егоров, А. Н. Рожков // Препринт № 616. – Москва : Институт проблем механики Российской Академии наук, 1998. – 22 с.
13. Истомин В. А. Газовые гидраты в природных условиях / В. А. Истомин, В. С. Якушев. – Москва : Недра, 1992. – 236 с.
14. Истомин В. А. Инструкция по инженерным методам расчета условий гидратообразования / В. А. Истомин, В. Г. Квон, В. С. Якушев. – Москва : Всероссийский научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий, 1989. – 85 с.
15. Истомин В. А. Методические указания по расчету фазовых равновесий газовых гидратов и предупреждению гидратообразования в системах добычи газа / В. А. Истомин, В. Г. Квон. – Москва : Всероссийский научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий, 1985. – 124 с.
16. Николаев Ю. П. Инженерная геология и полезные ископаемые Прикаспия / Ю. П. Николаев, В. Н. Синяков, А. О. Серебряков, О. И. Серебряков. – Астрахань : ЦНТЭП, 2007. – 492 с.

References

1. Barkan Ye. S., Voronov A. N. *Zony vozmozhnogo gidratoobrazovaniya na territorii SSSR* [Zones of the possible hydrate formation on the territory of the USSR]. *Sovetskaya geologiya* [Soviet Geology], 1982, no. 7, pp. 5–8.
2. Bezverkhii P. P., Kuskova N. V., et al. Metastabilnaya oblast i krivye ravnovesiya faz pri obrazovanii i raspade gidrata metana [Metastable region and the phase equilibrium curve in the formation and decomposition of methane hydrate]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 1999, vol. 7, no. 6, pp. 643–650.
3. Belosludov V. R., Dyadin Yu. A., Lavrentev M. Yu. *Teoreticheskie modeli klatratoobrazovaniya* [Theoretical models of clathrate formation], Novosibirsk, Nauka Publ., 1999. 129 p.
4. Bilyushov V. M. Matematicheskaya model obrazovaniya gidratov pri techenii vlazhnogo gaza v trubakh [Mathematical model of hydrate formation during wet gas flow in pipes]. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal* [Journal of Engineering Physics], 1984, no. 1, pp. 57–64.
5. Bilyushov V. M. *Techenie gaza v trubakh s uchetom gidratoobrazovaniya* [The gas flow in the pipes based hydrate formation], Moscow, MING Publ., 1985. 190 p.
6. Bondarev E. A. *Termogidrodinamika obrazovaniya gidratov v sistemakh dobychi i transporta gaza* [Thermohydrodynamics hydrate formation in systems of production and transportation of gas], Novosibirsk, Nauka Publ., 1979. 272 p.
7. Byk S. Sh., Makogon Yu. F., Fomin V. I. *Gazovye gidraty* [Gas hydrates], Moscow, Khimiya Publ., 1980. 296 p.
8. Vyalov S. S. *Geologiya merzlykh gruntov* [Geology of frozen soils], Moscow, Stroyizdat Publ., 2000. 464 p.
9. Gritsenko A. I., Istomin V. A. Borba s tekhnogennymi gazovymi gidratami s ispolzovaniem ingibitorov [Fighting with technological gas hydrates with the using inhibitors]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 1998, vol. 6, no. 1, pp. 102–119.
10. Groysman A. G. *Teplofizicheskie svoystva gazovykh gidratov* [Thermophysical properties of gas hydrates], Novosibirsk, Nauka Publ., 1985. 94 p.
11. Degtyarev B. V., Bukhgalter E. B. *Borba s gidratami pri ekspluatatsii gazovykh skvazhin v severnykh rayonakh* [Fighting against hydrates in gas wells in the northern regions], Moscow, Nedra Publ., 1999. 476 p.
12. Yegorov A. V., Rozhkov A. N. Gazogidraty neposredstvenno na morskom dne: prirodnoe yavlenie i ego teoreticheskoe obosnovanie [Gas hydrates directly on the seabed: natural phenomenon and its theoretical justification]. *Preprint № 616* [Preprint no. 616], Moscow, Institute for Problems in Mechanics of Russian Academy of Sciences Publ. House, 1998. 22 p.
13. Istomin V. A., Yakushev V. S. *Gazovye gidraty v prirodnykh usloviyakh* [Gas hydrates in natural conditions], Moscow, Nedra Publ., 1992. 236 p.
14. Istomin V. A., Kvon V. G., Yakushev V. S. *Instruktsiya po inzhenernym metodam rascheta usloviy gidratoobrazovaniya* [Instruction on engineering methods of calculating the conditions of hydrate formation], Moscow, All-Russian Research Institute of Natural Gases and Gas Technologies Publ. House, 1989. 85 p.
15. Istomin V. A., Kvon V. G. *Metodicheskie ukazaniya po raschetu fazovykh ravnovesiy gazovykh gidratov i preduprezhdeniyu gidratoobrazovaniya v sistemakh dobychi gaza* [Methodological guidances on

the calculation of phase equilibria of gas hydrates and prevent hydrate formation in natural gas production systems], Moscow, All-Russian Research Institute of Natural Gases and Gas Technologies Publ. House, 1985. 124 p.

16. Nikolaev Yu. P., Sinyakov V. N., Serebryakov A. O., Serebryakov O. I. *Inzhenernaya geologiya i poleznye iskopaemye Prikaspiya* [Engineering geology and minerals of Caspian], Astrakhan, TsNTEP Publ., 2007. 492 p.

КИСЛОТНОСТЬ НЕФТИ СОСТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАЛМЫКИИ И ЕЁ ФРАКЦИЙ

Эрдниева Ольга Григорьевна

кандидат химических наук, доцент

Калмыцкий Государственный Университет

358000, Российская Федерация, Республика Калмыкия, г. Элиста, ул. Пушкина, 11

E-mail: erdnieva_og@kalmsu.ru

Сангаджиев Мерген Максимович

кандидат геолого-минералогических наук, доцент

Калмыцкий Государственный Университет

358000, Российская Федерация, Республика Калмыкия, г. Элиста, ул. Пушкина, 11

E-mail: smm54724@yandex.ru

Басанова Сагара Савровна

студентка

Калмыцкий Государственный Университет

358000, Российская Федерация, Республика Калмыкия, г. Элиста, ул. Пушкина, 11

Данная статья посвящена определению кислотности нефти Состинского месторождения (скв. № 3, 8, 9) и отдельных ее фракций. Определение кислотного числа осуществляли титриметрическим способом. В качестве индикатора применяли нитрозиновый желтый. Сущность метода заключается в титровании кислых соединений испытуемого продукта спиртовым раствором гидроксида калия в присутствии цветного индикатора и определении для светлых нефтепродуктов кислотности, выраженной в мг КОН на 100 см³, для масел и смазок – кислотного числа, выраженного в мг КОН/г. Исследуемые нефти обладают низкой кислотностью. В пробе скв. № 9 нефтяные кислоты отсутствуют. Получение бензиновой, лигроиновой, керосиновой и дизельной фракций осуществляли по ГОСТ 2177-99. Фракционную перегонку нефти проводили при атмосферном давлении на аппарате типа АРНС-1Э. Кислотность равна 5 мг КОН на 100 мл топлива. Это больше, чем для рассмотренных выше бензинов и керосина. Исследования показали, что дистиллятные фракции нефти Состинского месторождения, скв. №, 3, 8, характеризуются низким содержанием нефтяных кислот. Содержание нефтяных кислот не превышает норм, предусмотренных перечисленными выше ГОСТами. Кислотность фракций нефти скв. № 9 отсутствует. Все исследуемые нефти и фракции нефтей соответствуют ГОСТам.

Ключевые слова: кислотность, кислотное число, нефтяные кислоты, нафтеновые кислоты, фракции нефти, цветной индикатор, гидроксид калия