

УДК 548.562+548

## Вискерные кристаллы газогидратов

Ю. Ф. Макогон, Дж. С. Хольсти

*ЮРИЙ ФЕДОРОВИЧ МАКОГОН — доктор технических наук, профессор, руководитель газогидратной лаборатории Техасского А–М университета, США. Область научных интересов: добыча нефти и газа, природные и промышленные газогидраты.*

*ДЖЕЙМС С. ХОЛЬСТИ (JAMES C. HOLSTE) — доктор химических наук, профессор, декан инженерно-химического факультета Техасского А–М университета, США. Область научных интересов: термодинамика фазовых переходов.*

*Petroleum Engineering Department, Texas A&M University, College Station, Texas 77843-3116, U.S.A.  
E-mail makogon@spindletop.tamu.edu*

### Развитие исследований кинетики газогидратообразования и морфологии кристаллогидратов

В области исследований природных газовых гидратов остаются до сих пор малоизученными кинетика гидратообразования и морфология кристаллогидратов. А между тем вопросы кинетики образования и разложения газовых гидратов имеют весьма важное значение в практике для предупреждения образования гидратов в трубопроводах и для освоения этого вида углеводородного сырья, в том числе с экологической точки зрения.

Исследования морфологии кристаллов способствуют более глубокому изучению кинетики процессов формирования и диссоциации гидратов. Кинетические исследования процессов образования и разложения газогидратов дают исходный материал для создания достоверных моделей прогноза нарушений в технологических системах добычи и транспорта природного газа и разработки эффективных технологий транспорта и хранения энергии в гидратном состоянии, а также технологий разработки газогидратных залежей.

Первые кинетические зависимости процесса гидратообразования и первые фотографии кристаллов газогидратов были получены в Институте нефти и газа им. И.М. Губкина в начале 60-х годов прошлого столетия. К настоящему времени мы располагаем более чем шестью тысячами фотографий кристаллов гидратов различных газов.

Процесс образования газовых гидратов начинается с формирования центров кристаллизации на поверхности раздела газ–вода. Это может быть свободная плоская поверхность, поверхность микропузырька газа в объеме воды, поверхность капли или пленки воды, сконденсировавшейся в объеме газа. Рост кристалла может происходить как в объеме воды, содержащей растворенный газ, так и в объеме газа, содержащего пары воды. При этом возможно образование трех типов кристаллов: массивных, вискерных и гель-кристаллов.

Наиболее распространены массивные кристаллы газовых гидратов\*. Они формируются путем последовательной сорбции молекул газа и воды на растущей поверхности кристалла.

Вискерные кристаллы формируются в условиях повышенного переохлаждения системы за счет циклической диффузии молекул газа и воды к основанию растущего кристалла через щель переменной величины, образующейся между твердой поверхностью стального трубопровода или поверхностью пор пласта, в котором происходит образование гидратов, и основанием растущего кристалла. Вискерные кристаллы представляют собой отдельные прямолинейные лучи или изогнутые колонии лучей. Они зарождаются в местах проявления максимального капиллярного давления, которое возникает между двумя твердыми поверхностями — металлической поверхностью трубопровода или поверхностью пор и твердой гидратной пленкой, образующейся при контакте газ–вода в менисках. Размер элементарной ячейки решетки кристаллогидрата примерно равен диаметру капилляра (размеру щели) в точке зарождения вискерного кристалла. Величина капиллярного давления, развиваемого в щели, определяется формулой Жюрена

$$-\Delta p = 2\sigma \cos\theta / r$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе газ–вода;  $\theta$  — краевой угол смачивания на поверхности роста зародыша кристалла;  $r$  — радиус капилляра.

В реальных условиях капиллярное давление зависит от размера и формы пор, от состава флюида, от поверхностного натяжения на границе газ–вода, давления и температуры. В условиях транспорта природного газа капиллярное давление в щели между гидратной пленкой и металлической поверхностью трубопровода соответствует размерам щели. В таком капилляре активно идет адсорбция гидратообразователя и формирование новых монослоев гидрата. Происходит осевой и плоскостной рост колонии кристаллов.

\*Фотоснимки массивных кристаллов, а также гель-кристаллов газовых гидратов приведены в статье Ю.Ф. Макогона.

Таблица 1

## Минерализация морской воды (pH = 8,2)

Компонент	Содержание, %(масс.)	Компонент	Содержание, %(масс.)
NaCl	58,49	NaHCO <sub>3</sub>	0,477
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	24,46	KBr	0,238
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,75	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,071
CaCl <sub>2</sub>	2,765	SrCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0,095
KCl	1,645	NaF	0,007

Таблица 2

## Типовой состав природного газа

Компонент	Содержание, %(мол.)	Компонент	Содержание, %(мол.)
CH <sub>4</sub>	87,2	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7,6	N <sub>2</sub>	0,4
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3,1	CO <sub>2</sub>	0,1
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,8		
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,5		

Вискерные кристаллы газогидратов впервые были получены в 1962 году (Макогон). Эти кристаллы более совершенны по структуре, обладают уникальными свойствами, более устойчивы.

Данная статья посвящена кинетическим исследованиям вискерных кристаллов газовых гидратов.

## Техника экспериментов

Для исследований кинетики гидратообразования и морфологии кристаллов газовых гидратов нами были созданы термобарокамеры высокого давления емкостью от 180 до 1200 см<sup>3</sup>. Рабочее давление в камере от 200 до 500 атм. Камеры оснащены сапфировыми окнами (диаметр 63—92 мм) для визуального наблюдения; количество окон от 2 до 6. Контроль давления осуществляется трансдюсерами (электронные манометры) системы OMEGA, точность измерения до 0,01 атм. Температура измеряется с помощью термопары, точность измерения до 0,05 °С. Для фотографирования кристаллов используется стандартная камера NIKON с насадочными линзами и микроскоп высокого разрешения системы NIKON, позволяющий фиксировать процессы в статике и динамике. Вся информация обрабатывается компьютером.

В качестве флюида использовалась морская вода (табл. 1), в качестве газогидратообразователей — метан, пропан, CO<sub>2</sub>, природный газ (табл. 2).

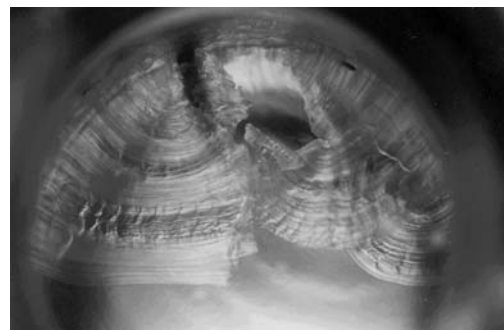
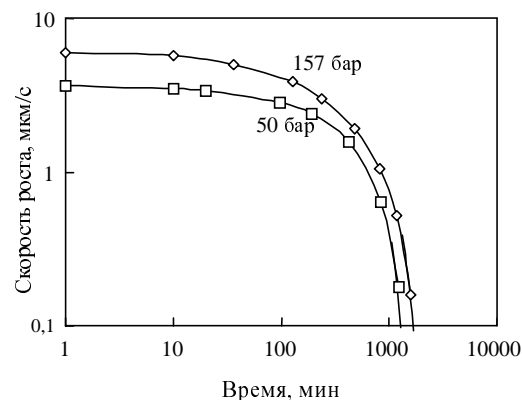
## Некоторые результаты кинетических измерений

При наличии массивных кристаллогидратов и достаточно высокого переохлаждения в точках возникновения максимального капиллярного давления формируются вискерные кристаллы. После зарождения они могут развиваться как в объеме газа, так и в объеме водной среды.

Скорость роста вискерных кристаллов определяется составом газа и водного раствора, давлением и степенью переохлаждения системы, интенсивностью диффузии газа и воды к поверхности роста кристаллов, энергией сорбции молекул гидратообразователя, поступающих к основанию растущих кристаллов. Моле-

кулы газа и воды могут диффундировать к поверхности роста формирующегося кристалла как по его поверхности, так и непосредственно из объема газа или воды.

На рис. 1 представлен фотоснимок колонии вискерных кристаллов, образованных CO<sub>2</sub> в морской воде, а на рис. 2 приведены кривые зависимости скорости их роста во времени.

Рис. 1. Колония вискерных кристаллов гидрата CO<sub>2</sub> в морской воде (146 атм, 2,6 °С)Рис. 2. Изменение скорости роста вискерных кристаллов гидрата CO<sub>2</sub> в морской воде во времени

Снижение скорости роста висцерных кристаллов во времени связано с уменьшением интенсивности диффузионного поступления паров воды, содержащихся в газе, — при росте в газовой среде или диффузии молекул газа, растворенных в воде, — при росте кристаллов в объеме воды. Кроме того, влияние оказывают такие факторы, как увеличение размера и жесткости растущих кристаллов (эластичность колонии кристаллов снижается). Для формирования нового монослоя кристаллов гидрата в сорбционной щели требуется больше энергии, что приводит к замедлению роста колонии кристаллов.

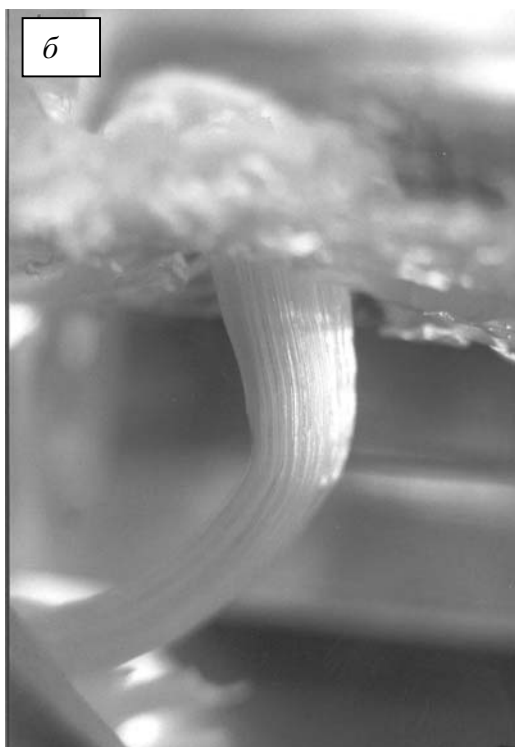
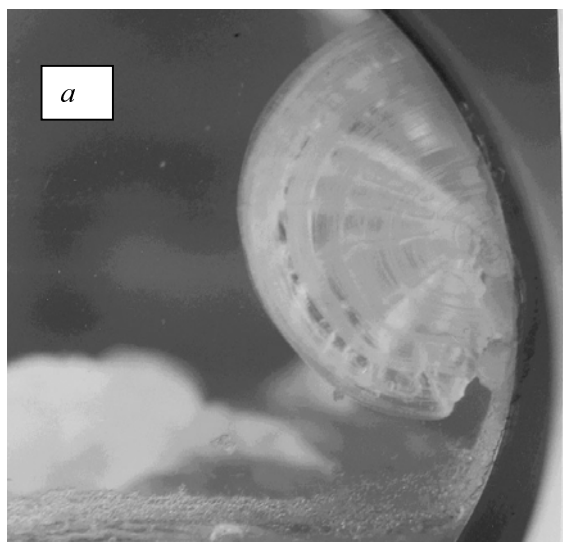


Рис. 3. Колония висцерных кристаллов гидрата метана, образованных в газовой среде (84,7 атм, 3,5 °С) (а) и в объеме воды (87 атм, 3,7 °С)

Для исследованных кристаллов скорость роста вискеро  $R$  для различных моментов времени в зависимости от давления может быть определена по следующему эмпирическому соотношению:

$$R = p^{0,3919}(-0,1077 \cdot [\lg t]^2 + 0,0919 \lg t + 0,8099) \quad [\text{мкм/с}] \quad (1)$$

где  $p$  — давление, атм;  $t$  — время, мин.

Скорость роста кристаллов и их форма зависят от условий. На рис. 3 и 4 представлены фотографии колонии висцерных кристаллов, образованных в среде газа и в объеме воды.

Нами установлено, что висцерные кристаллы малых диаметров (от 10 до 100 мкм), имеющие форму игл или спиралей, растут с очень высокой скоростью. Это так называемые стреляющие кристаллы. Такие кристаллы обычно формируются на свежей поверхности пленочного массивного кристалла из паров воды, содержащихся в газе. Рост стреляющих кристаллов прекращается при достижении равновесного давления пара в данной системе.

Тонкие висцерные кристаллы, выращенные из паров воды в среде газа, весьма стабильны и характеризуются высокой механической упругостью и прочностью. Например, при давлении 86 атм и температуре 3,9 °С (переохлаждение составило 7,5 °С) удалось сформировать на поверхности массивной гидратной пленки висцерную спираль гидрата метана длиной 57 мм (рис. 4). Число витков спирали 108. Наружный диаметр спирали 0,2 мм, толщина нити постоянна по всей длине и равна 0,05 мм. Вдоль радиуса спирали укладывается  $2,05 \cdot 10^4$  элементарных ячеек. Отношение длины нити спирали к ее диаметру составило около  $1,4 \cdot 10^3$ . Спираль имела одну точку опоры, была упругой, легко вибрировала, но не разрушалась.



Рис. 4. Висцерный кристаллогидрат метана в форме спирали (86 атм, 3,9 °С)

В общем случае вискерные кристаллы растут медленнее массивных. Они более совершенны по структуре, на их поверхности практически отсутствуют дислокации и не формируются другие кристаллы. Кроме того, они термически более стабильны, разлагаются при более высоких температурах в сравнении с массивными кристаллами и гель-кристаллами.

#### Влияние электромагнитного поля на процесс газогидратообразования

Известно, что электромагнитные статические поля существенно влияют на кинетику роста льда из воды (Качурин, 1978). Предварительные исследования на качественном уровне влияния электромагнитных полей на процессы образования газовых гидратов показали, что в этих условиях формируются более плотные и более устойчивые кристаллогидраты (Макогон, 1974). Кроме того, обнаружено, что под влиянием магнитных полей процесс накопления гидратов значительно ускоряется (Макогон, Холдич, 1998—2000). Однако комплексные исследования влияния электромагнитных полей на процессы образования и разложения гидратов до сих пор практически не проводятся. Согласно оценкам, напряженность поля, существенно влияющего на равновесие в системе, составляет порядка  $E \approx 10^5$  В/см.

#### Гидратообразование и коррозия металлов

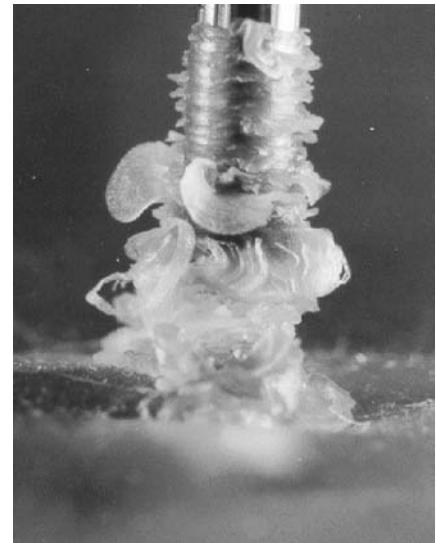
Изучение кинетики образования и морфологии газовых гидратов показали, что при определенных условиях фазовые переходы в системе газ—вода вызывают активную электрохимическую коррозию даже высоколегированных сталей. На рис. 5 приведена фотография вискерных кристаллов, образованных метаном в объеме пресной воды, на которой видны продукты коррозии легированной стали (исследовательская камера изготовлена из легированной стали AISI N 304 состава 0,08% С, 2,0% Mn, 1,0% Si, 18—20% Cr, 8—12% Ni). Продукты коррозии постоянно обновляются и переносятся в сорбированном виде на растущей поверхности кристаллов.

На рис. 6 показан фотоснимок колонии вискерных кристаллов, образованных на поверхности штока

из высоколегированной стали, и фотография, демонстрирующая коррозионные последствия процесса. Вискерная спираль из 18 витков формировалась в течение 150 часов со средней скоростью около 1,6 мм/ч. Каждую секунду спираль приращивалась на 370 элементарных ячеек кристаллической структуры. Толщина слоя вискерной колонии составила 0,46 мм, общая длина спирали из вискеров 239 мм.

Вопросы влияния процесса гидратообразования на коррозию металлов требуют дальнейшего всестороннего изучения.

А



Б

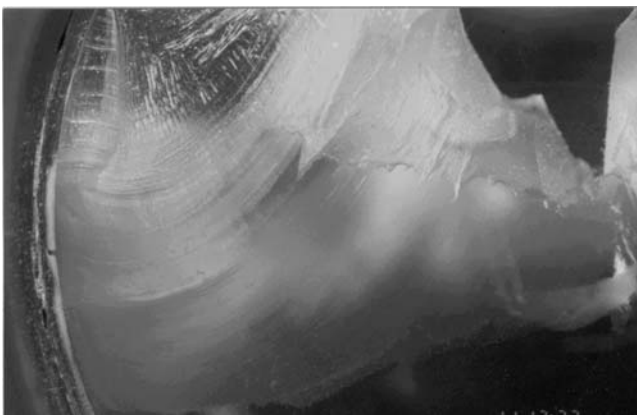
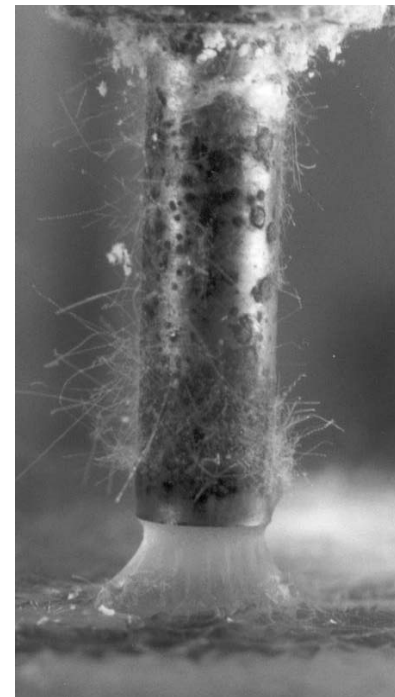


Рис. 5. Коррозия легированной стали в результате образования вискерных кристаллов газовых гидратов метана (77 атм, 0,9 °С)

Рис. 6. Колония вискерных кристаллогидратов на штоке из высоколегированной стали (81 атм, 1,5 °С) (А); коррозия поверхности стали вискерными кристаллогидратами (Б)

### Воздействие света на процесс формирования вискерных кристаллов

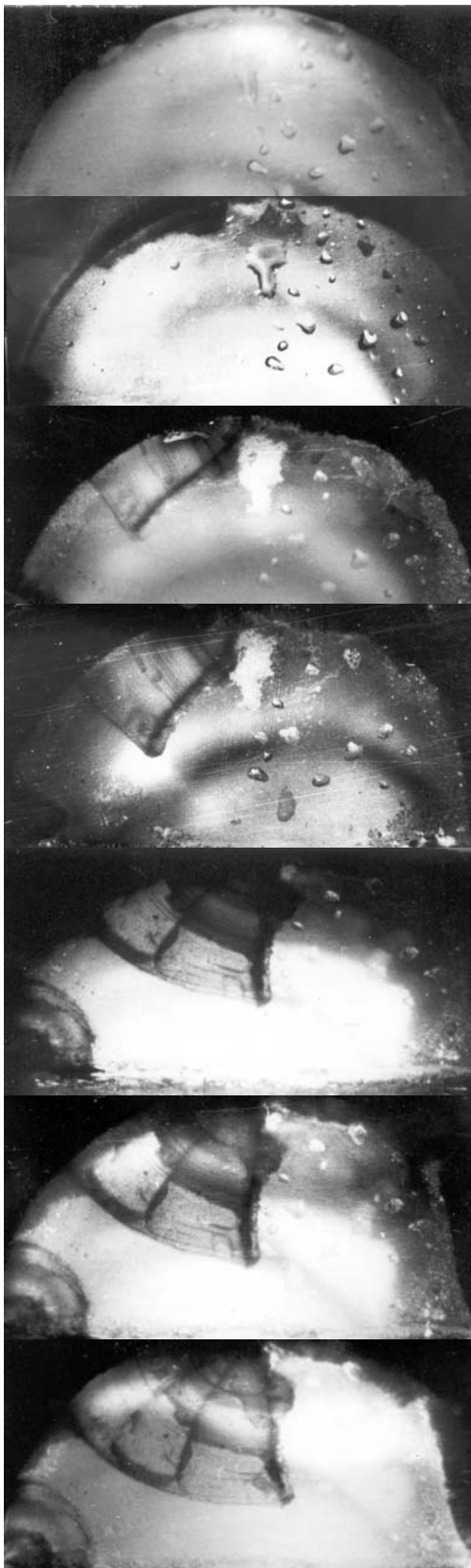


Рис. 7. Динамика роста колонии вискерных кристаллов природного газа (96 атм, 0,9 °С)

При длительном наблюдении за развитием вискерных кристаллов в течение нескольких суток при различной освещенности (дневное и ночное время) был отмечен их неравномерный циклично повторяющийся рост. Цикличность определялась сменой освещенности кристаллов в течение суток.

Эксперимент по изучению динамики формирования вискерных кристаллов проводили в реакторе, который представлял собой горизонтальный цилиндр (диаметр 60 мм, длина 250 мм), оснащенный двумя окнами (диаметр 60 мм), расположенными в торцах цилиндра для визуального контроля. Реактор термостатировался с помощью воздушного холодильника. Давление поддерживалось постоянным, 96 атм при температуре 0,9 °С. Половина емкости реактора была заполнена пресной водой, в другой половине содержался природный газ (94,2% CH<sub>4</sub>, 3,5% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 1,3% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 0,5% C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 0,2% N<sub>2</sub>, 0,3% CO<sub>2</sub>).

Рис. 7 иллюстрирует динамику роста колонии вискерных кристаллов природного газа. Пленка массивного кристаллогидрата образуется практически одновременно на свободной поверхности контакта газ—вода и на пленке воды, сконденсировавшейся на стенках реактора. Вискерные кристаллы развиваются в левой части мениска у свободного контакта газ—вода и в сводовой части реактора. Наблюдался максимальный рост колонии вискеров в своде реактора. Как видно из рис. 7, вискеры развиваются веерообразно из одной фиксированной точки, вокруг которой осуществляется разворот колонии кристаллов.

Кристаллогидраты имели секционное строение. Величина ранее образованных секций оставалась постоянной при развитии кристалла. Это четко показывает, что рост вискерных кристаллов происходит в условиях, когда гидратообразователь поступает к основанию растущего кристалла. Следует отметить, что в ночное (неосвещенное) время образовывались темные полосы на колонии кристаллов (т.е. шло их двойникование, вероятно, это свидетельствует о формировании кристаллогидрата иной структуры, чем в дневное время).

Рис. 8 показывает изменение скорости роста коло-

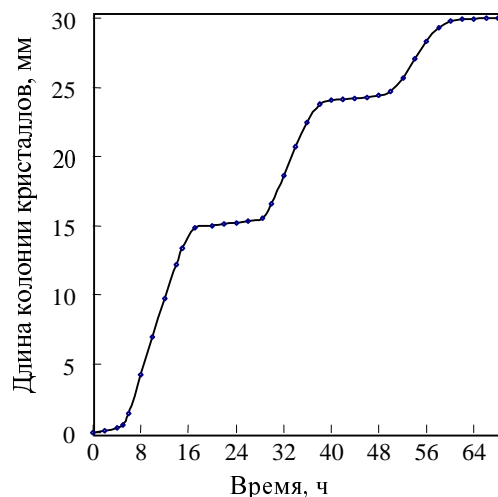


Рис. 8. Кривая роста колонии вискерных кристаллов в разное время суток

## Заключение

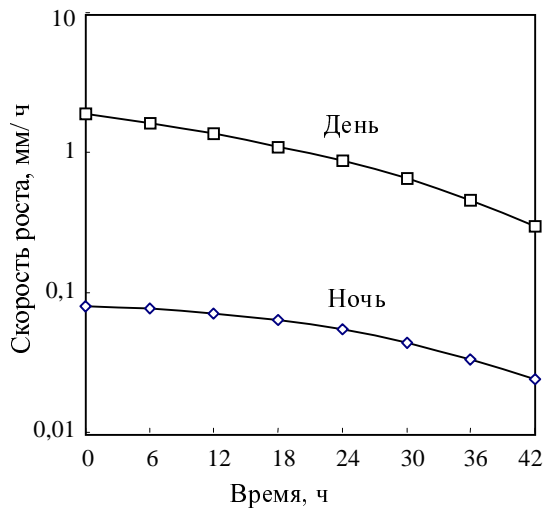


Рис. 9. Кривые скорости роста вискерных кристаллов в дневное и ночное время

нии вискерных кристаллов. Скорость роста в освещенное, солнечное время значительно превышает скорость роста в ночное, неосвещенное время суток. Важно подчеркнуть, что размер элементарных ячеек решетки кристаллогидрата близок к длине ультрафиолетовых волн. В целом же наблюдалось общее постепенное снижение скорости роста вискерных кристаллов как в освещенное, так и в неосвещенное время (рис. 9). Сказывалось понижение сорбционной проницаемости среды на поступление гидратообразователя к поверхности роста кристаллов.

Исследования кинетики газогидратообразования и морфологии кристаллогидратов далеко не завершены. Для углубленного изучения процессов образования, стабильного существования и разрушения кристаллогидратов как в трубопроводах, так и в природных условиях требуются систематические экспериментальные исследования и глубокие теоретические обобщения. Некоторые теоретические модели дают в ряде случаев удовлетворительные интерпретации экспериментальных результатов, но они не позволяют достоверно прогнозировать ни кинетику гидратообразования, ни свойства газовых гидратов.

Пока еще не создана универсальная модель, позволяющая прогнозировать фазовые переходы в системах газ—раствор в условиях гидратообразования. Достоверные данные могут быть получены только при специально поставленных экспериментальных исследованиях.

## ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Качурин Л.Ж. Физические воздействия на атмосферные процессы. М.: Наука, 1978.
2. Макогон Ю.Ф. Канд. дисс. Москва, 1963 г.
3. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974.
4. Makogon Y.F. Hydrates of Hydrocarbons. PennWell, Tulsa, 1997.
5. Makogon Y.F., Holditch S.A. Oil and Gas Journal, 2001.
6. Makogon Y.F., Holditch S.A. Reports of Gas Hydrate Consortium TAMU, 1997—2000.
7. Makogon Y.F., Holditch S.A., Holste J.C., Makogon T.Y. Aspects of Gas Hydrate Kinetics, IV Int. Gas Hydrate Conference, Japan, 2002.
8. Makogon Y.F., Makogon T.Y., Holditch S.A. Several Aspects of the kinetics and morphology of gas hydrates. Int. Symposium on Methane Hydrates. Japan, 1998.