

Jerzy Kuśnierczyk, Sławomir Szuflita

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Opracowanie innowacyjnej metodyki określania warunków ciśnienia i temperatury dysocjacji hydratów z wykorzystaniem aparatury do badań PVT

Badania nad dysocjacją hydratów przeprowadzono w szerokim zakresie ciśnień (od 50 do 500 bar) dla mieszaniny wody destylowanej oraz metanu. Polegały one na schładzaniu całego układu aż do momentu osiągnięcia stanu, w którym zaczyna formować się hydrat. Odnotowano wtedy anormalny spadek ciśnienia w komorze badawczej. Podczas formowania hydratu utrzymywano stałą temperaturę układu aż do stabilizacji ciśnienia (zanik przyrostu hydratu), a następnie przystępowano do powolnego ogrzewania badanego systemu trójfazowego (gaz–woda–hydrat), powodując stopniowy rozpad hydratu. W czasie trwania całego procesu automatycznie rejestrowano parametry ciśnienia i temperatury oraz ich przebieg w funkcji czasu. Na podstawie przeprowadzonych badań wykreślono krzywe w układzie PT, obrazujące przebieg tworzenia się oraz dysocjacji hydratów. Wykonano szereg badań w celu wypracowania odpowiedniej metodyki. Dodatkowo przeprowadzono badanie długoterminowe. Trwało ono około 55 godzin. Analizy te potwierdziły skuteczność oraz dokładność opracowanej procedury. W przypadku przeprowadzonych prac badawczych w standardowym (ustalonym przez autorów) czasie oraz przy badaniu długoterminowym nie zauważono rozbieżności wyników. Potwierdza to prawidłowy dobór czasu (stabilizacji tworzenia hydratu i tempa grzania) oraz metodyki określania warunków PT dysocjacji hydratów.

Słowa kluczowe: hydraty, powstawanie hydratów, dysocjacja hydratów.

### The development of innovative methodologies to determine the conditions of pressure and temperature dissociation of hydrates by using the PVT test apparatus

Studies on the dissociation of hydrates were carried out in a wide range of pressures (50 to 500 bar) for a mixture of distilled water and methane. They consisted of cooling the entire system until a hydrate begins to form. Abnormal pressure drop in the test chamber was noticed. During hydrate formation, a constant temperature was maintained until the pressure stabilization (loss of growth hydrate), and then slow heating of the system in three-phase (gas–water–hydrate) was initiated, causing gradual disintegration process of the hydrate. During the whole process parameters of pressure and temperature and their progress in the time function were automatically recorded. Based on the survey, PT curves were plotted, illustrating the process of formation and dissociation of hydrates. A number of studies in order to develop a suitable methodology were performed. Additionally, a long-term study was carried out. It lasted about 55 hours. The study confirmed the effectiveness and accuracy of the developed procedure. In the case of research work carried out in the standard (set by the authors) time and long-term study, no discrepancies results were noted. It confirms the correct choice of time (stabilization of hydrate formation and the rate of heating) and the methodology for determining the conditions of PT dissociation of hydrates.

Key words: hydrates, formation of hydrates, dissociation of hydrates.

### Wstęp teoretyczny

Gazohydraty będące roztworem gazów i wody w formie krystalicznej fazy stałej zostały rozpoznane już ponad 200 lat temu. Po raz pierwszy natknął się na nie Priestley [19] podczas eksperymentów z ditlenkiem siarki w 1790 r., natomiast

oficjalne odkrycie przypisane zostało Davy'emu [3], który otrzymał hydraty, eksperymentując z chlorem. Pierwsze udokumentowane prace nad hydratami węglowodorów prowadził Villard, który w 1888 r. wykonał syntezę hydratów metanu

i innych lotnych węglowodorów [8]. Przez szereg lat hydraty postrzegane były jedynie jako ciekawostka chemiczna. W latach 30. ubiegłego wieku stwierdzono, iż hydraty gazu ziemnego wywołują duże problemy w eksploatacji węglowodorów [5]. Osadzanie się hydratów w gazociągach, powodujące zmniejszanie ich prześwitu aż do całkowitego zacopowania rury, generowało znaczne koszty i stwarzało zagrożenie dla eksploatacji. Od tego momentu rozpoczęły się intensywne badania nad warunkami formowania, dysocjacji i zapobieganiu powstawania hydratów gazu ziemnego. Problemy te kojarzone były głównie ze złożami gazu ziemnego znajdującymi się na dalekiej północy, jednak – jak się później okazało – dotyczą one również strefy umiarkowanej – szczególnie gdy w grę wchodzi złoża o anomalnie wysokich ciśnieniach i znacznej zawartości siarkowodoru. W latach 70. XX wieku ponownie wzrosło zainteresowanie hydratach, związane z odkryciem naturalnie występujących hydratów gazu ziemnego w wiecznej zmarzlinie Syberii, a nieco później w skałach osadowych szelfów kontynentalnych [15]. Ostatnie 30 lat to czas intensywnych prac naukowych nad możliwością wykorzystania naturalnie występujących hydratów metanu jako źródła energii, jak również nad ich innowacyjnym zastoso-

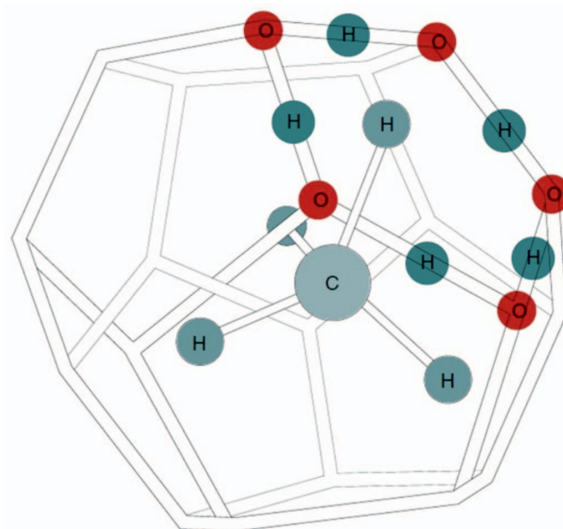
waniem np. w transporcie metanu, odsalania wody morskiej, separacji gazów kwaśnych i sekwestracji ditlenku węgla [4]. W warunkach złożowych zwykle występuje kilka rodzajów płynów. W zależności od typu płynu oraz parametrów złożowych wyróżnić można przepływ jednej lub kilku faz. Jednym z parametrów charakteryzujących przepływ mediów złożowych jest współczynnik przepuszczalności względnej. Zależy on od kilku czynników, m.in.: charakterystyki skały zbiornikowej, rodzaju płynu przepływającego przez skałę, warunków złożowych (ciśnienie i temperatura) oraz nasycenia ośrodka porowatego danym medium.

Często napotykanne przez przemysł naftowy problemy z przytykaniem hydratach rurociągów powodują, że obecnie najbardziej rozwiniętą gałęzią wiedzy o hydratach są zagadnienia prewencji i inhibicji – tu skupia się większość prac badawczych. Gaz ziemny transportowany gazociągami stanowi dogodny środowisko dla formowania się hydratów. Ciśnienia rzędu kilku – kilkunastu MPa oraz niska temperatura (kilka stopni Celsjusza) stwarzają termodynamiczne warunki do inicjacji nukleacji. Zaczynają pojawiać się niewielkie zarodki nowej fazy materii, co zapoczątkuje proces hydratyacji [29].

### Budowa hydratów

Hydraty należą do grupy klatratów – związków o strukturze nadcząsteczkowej, których budowa wyróżnia się występowaniem regularnej sieci krystalicznej, tworzonej przez jeden związek chemiczny, i obecnością drugiego związku zamkniętego w tejże sieci. Hydraty zbudowane są z cząsteczek wody (gospodarza) połączonych w sieć za pomocą wiązań wodorowych. Sieć przyjmuje formę molekularnych klatek, w których uwięzione są cząsteczki gazu (gościa), stabilizujące całą strukturę (rysunek 1). Między cząsteczkami gościa i gospodarza nie występują wiązania chemiczne, jednakże są one połączone poprzez oddziaływanie sił Van der Waalsa. Zazwyczaj jedna klatka gospodarza zawiera jedną cząsteczkę gościa. W specyficznych warunkach, tj. bardzo wysokich ciśnieniach, występują przypadki zajęcia jednej klatki przez kilka cząsteczek gościa [4]. Hydraty metanu nie są stechiometryczne, co oznacza, że struktura hydratu może powstać nawet podczas niepełnego zajęcia klatek przez cząsteczki gazu. Hydrat metanu sprawia w dotyku wrażenie ciepłego lodu. Jeśli temperatura wzrośnie lub ciśnienie zmaleje (albo oba zjawiska wystąpią łącznie), hydrat rozkłada się, wydzielając

gazowy metan i wodę. Klatrat metanowy to bardzo skoncentrowane paliwo, 1 m<sup>3</sup> hydratu, rozkładając się, daje około 160 Nm<sup>3</sup> metanu (w warunkach normalnych) oraz około 0,8 m<sup>3</sup> wody [2].



Rys. 1. Cząsteczka metanu zamknięta w wodnej klatce hydratu

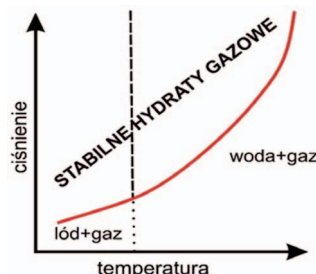
### Powstawanie hydratów

Hydraty mogą powstawać z wody lub lodu w obecności gazu tworzącego hydrat, pod określonym ciśnieniem. Warunki PT

niezbędne dla utworzenia hydratów przedstawia wykres fazowy ich stabilności (rysunek 2). Proces powstawania

hydratu można podzielić na dwa kroki: nukleacji i następującego po niej wzrostu kryształu. Siłą napędową nukleacji hydratu jest różnica w potencjale chemicznym wody w fazie ciekłej i fazie hydratu. Czas nukleacji jest procesem stochastycznym, tym samym trudnym do oszacowania. Podczas badań nad czasem nukleacji hydratów stwierdzono istnienie tzw. efektu pamięci. Efekt ten można zaobserwować, gdy hydraty poddane zostaną rozkładowi (poprzez zmianę temperatury lub ciśnienia), a następnie ponownemu utworzeniu (poprzez przywrócenie warunków początkowych). Czas nukleacji tworzących się na powrót kryształów będzie zdecydowanie krótszy. Dzieje się tak na skutek pozostawiania mikroskopijnych szczątków kryształów w roztworze [8, 21]. Siła napędowa może również być rozważana w oparciu o różnice w efektywnym ciśnieniu cząsteczkowym dla cząsteczki gazu [18] oraz jako stopień przeschłodzenia, czyli różnica między temperaturą formowania się hydratu a temperaturą systemu. Wszystkie trzy przykłady to szczególne przypadki zmian w entalpii swobodnej systemu [4, 6]. Gdy promień ziaren hydratowych osiągnie wartość krytyczną, dal-

szy ich wzrost jest związany z obniżeniem entalpii swobodnej i następuje spontanicznie. Jeżeli energia nie jest usuwana z systemu, temperatura wzrośnie ze względu na egzotermiczną naturę procesu powstawania hydratów. Temperatura w systemie może osiągnąć lub przekroczyć temperaturę formowania się hydratów, spowalniając lub zatrzymując proces.



Rys. 2. Diagram fazowy dla hydratów. Czerwona linia przedstawia granicę faz. Poniżej linii hydraty są niestabilne, na linii znajdują się w równowadze z innymi fazami: z lodem i gazem lub z wodą i gazem. Kropkowana linia wyznacza granicę przejścia czystej wody w lód. Linia kreskowana nie jest granicą faz, rozdziela ona hydraty wiecznej zmarzliny od hydratów oceanicznych

### Dysocjacja hydratów

Istnieją dwa określenia opisujące rozpad hydratów. Jeżeli rozpad struktury hydratu zachodzi w warunkach PT poza obszarem jego stabilności, mówimy o dysocjacji. W przypadku, gdy struktura hydratu powinna być stabilna, jednak na skutek dyfuzji gazu do otaczającej strukturę niedosyconego roztworu następuje rozpad hydratu, mówi się o rozpuszczaniu [14].

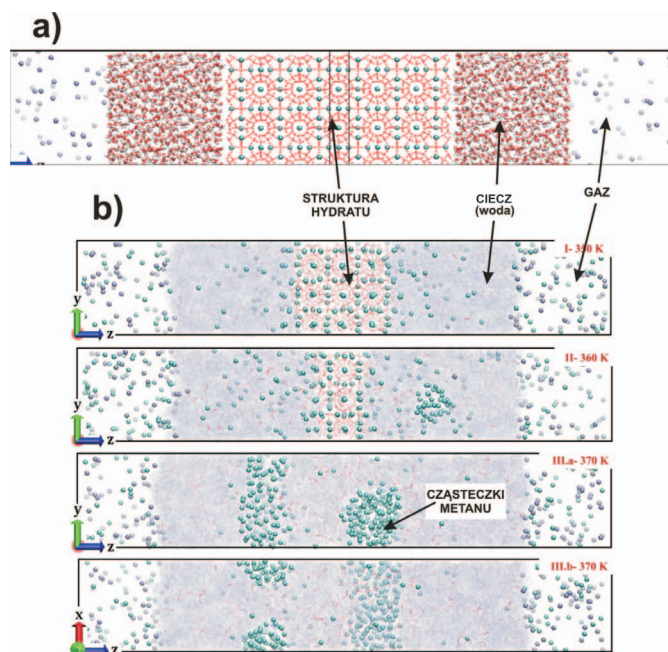
Dysocjacja: hydratek metanu:  $\Rightarrow$  Woda<sub>ciecz</sub> + metan<sub>gaz</sub>

Dysocjacja: hydratek metanu:  $\Rightarrow$  Woda<sub>ciecz</sub> + metan<sub>rozpuszczony w wodzie</sub>

Produktem procesu dysocjacji hydratów są cząsteczki wody (gospodarza) i gazu (gościa) [9, 25]. Rozpad hydratów jest procesem dwustopniowym. W pierwszym kroku zwiększona dyfuzyjność cząsteczek wody w klatracie powoduje powiększenie rozmiaru klatki. W wyniku tego procesu dochodzi do zniekształcenia w obrębie sieci, które ostatecznie prowadzi do jej przerwania. Podczas drugiego kroku cząsteczki gazu uciekają z przerwanych klatek i grupują się w agregaty. Rozerwane sieci wierzchniej warstwy ulegają rozkładowi, otwierając drogę dla kolejnych powtórných procesów dysocjacji i dyfuzji zachodzących „w głąb” struktury krystalicznej hydratu [1]. Kolejnym zjawiskiem obserwowanym w hydratách, związanym z dysocjacją, jest stapianie ich granic w obrębie nagromadzenia. Podczas tego procesu (nazywanego hartowaniem) bardzo cienka warstwa powierzchniowa struktury hydratu zaczyna dysocjować ze względu na niewielkie odstępstwa od pola stabilności. Gdy warunki po-

wracają do strefy stabilności, uwolniona woda i gaz tworzący hydratek występują w formie roztworu przesyconego, który odnawia strukturę hydratu oraz scala pojedyncze ziarna. Poprzez stapianie wiele ziaren hydratów może się połączyć w pojedynczą scaloną masę [14].

Jeżeli hydratek występują w środowisku wodnym, woda musi być nasycona gazem tworzącym hydratek. Jeżeli wystę-



Rys. 3. Symulacja rozpadu struktury hydratu metanu w układzie gaz-woda-hydratek-woda-gaz: a) konfiguracja początkowa, b) konfiguracja końcowa dla różnych temperatur [1]

pują one w środowisku gazowym, gaz musi być nasycony parą wodną i gazem tworzącym hydraty. Do rozpuszczania hydratów może dojść w przypadku występowania pozytywnego gradientu dyfuzyjnego od hydratu w kierunku otaczającej wody lub gazu. Rozpuszczalność gazu tworzącego hydraty w wodzie znacząco oddziałuje na szybkość rozpuszczania hydratu. Im większa rozpuszczalność gazu, tym szybciej hydraty mogą się rozpuszczać [20, 13].

Dysocjacja zachodzi głównie w zewnętrznej warstwie hydratów (rysunek 3). Skupiska hydratów o dużej powierzchni w stosunku do masy dysocjują o wiele szybciej w porównaniu do nagromadzeń, w których stosunek powierzchni do masy jest niski. Może zaistnieć sytuacja, w której skupiska o dużej powierzchni będą dysocjować, podczas gdy w skupiskach o niskim stosunku powierzchni do masy szybkość dysocjacji będzie mniejsza od szybkości wzrostu kryształu, dzięki czemu pozostaną one stabilne w tych samych warunkach. Zatem zwiększanie powierzchni hydratu prowadzi do wzrostu szybkości jego dysocjacji. Proces rozpuszczania również podlega tej zasadzie, z tym że zachodzi jedynie na powierzchni hydratu [7].

#### Aparatura wykorzystana do badań dysocjacji hydratów

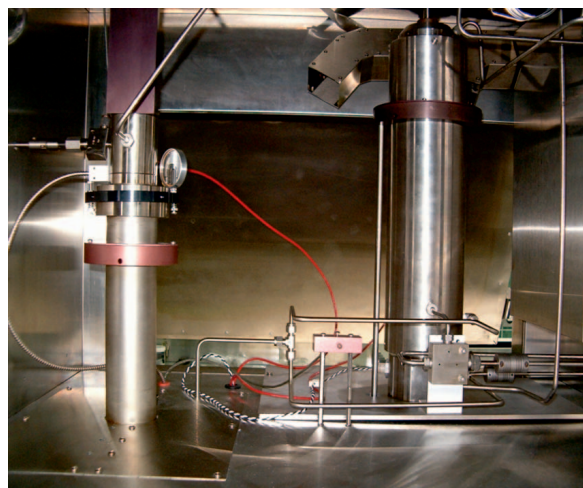
W celu prowadzenia badań formowania się, a następnie dysocjacji hydratów, rozbudowano o układ kriostatyczny nowoczesną beztrzęciową aparaturę PVT. Aparatura ta przeznaczona jest do badań właściwości fazowych płynów złożonych, a z racji swej precyzji – pomiaru i możliwości ciągłego wglądu oraz rejestracji parametrów ciśnienia, objętości i temperatury badanej próbki (PVT). Okazała się być ona doskonałym narzędziem do prowadzenia badań nad zjawiskami formowania się i rozpadu hydratów [27].

Zasadniczym elementem aparatury PVT są dwie komory wysokociśnieniowe umieszczone w powietrznej łaźni

Hydraty mogą występować w termodynamicznie niestabilnych warunkach nazywanych stanem metastabilnym. Na wykresach PT metastabilność zobrażowana jest jako obszar między krzywą tworzenia się hydratów a krzywą ich dysocjacji [11]. Metastabilność związana jest z mechanizmem „samozachowania” hydratów. Efekt „samozachowania” obserwowany jest podczas dysocjacji hydratów zachodzącej poniżej temperatury topnienia lodu. Woda uwolniona z hydratu w procesie dysocjacji może zamienić swoją strukturę krystaliczną z układu regularnego (hydrat) na heksagonalny (lód), bez konieczności przechodzenia w fazę ciekłą [22].

Podczas procesu dysocjacji istnieje stały dopływ energii cieplnej do systemu, wynikający z endotermicznego charakteru reakcji. Wykorzystując entalpię jako parametr opisujący system, możemy określić objętościowy udział poszczególnych składników w odniesieniu do ilości uzyskanej entalpii, co dostarcza informacji odnośnie postępu reakcji. Takie podejście przedstawia zmianę fazy jako obszar, którego szerokość jest określona przez zmianę całkowitej entalpii potrzebnej do zupełnej dysocjacji hydratu [14].

termostatycznej (rysunek 4). Mniejsza komora (o objętości 400 cm<sup>3</sup>) zaprojektowana została z myślą o prowadzeniu badań do ciśnienia około 690 bar, natomiast większa komora (o maksymalnej objętości 1040 cm<sup>3</sup>) – do ciśnienia około 1380 bar. Aparatura umożliwia prowadzenie badań w bardzo szerokim zakresie temperatur, tzn. od –10°C do 204°C (400°F). Pomiaru temperatury i ciśnienia dokonuje się poprzez przetworniki PT, które zostały przetestowane i skalibrowane fabrycznie, a wyniki tych kalibracji wprowadzono w formie tabel do oprogramowania obsługującego aparaturę [27].



Rys. 4. Aparatura PVT użyta do badań [26] wraz z komorami wysokociśnieniowymi [27]

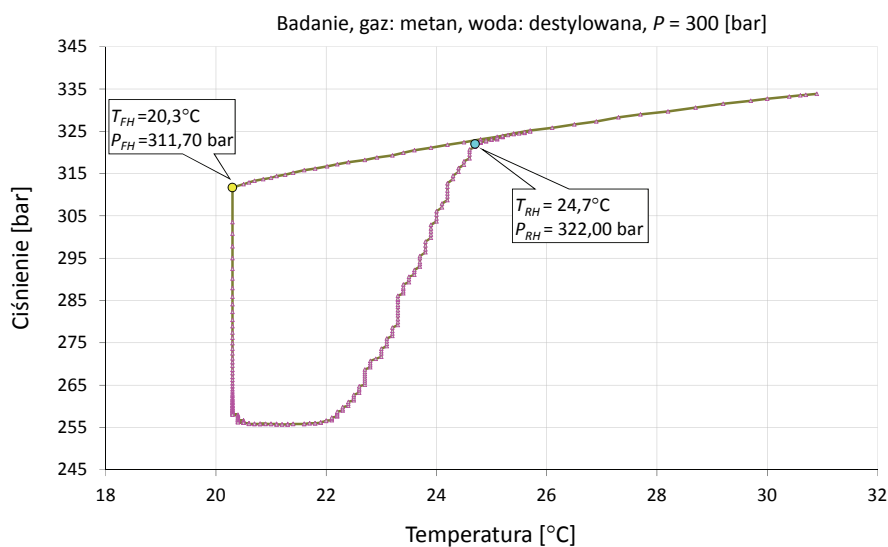
**Badania laboratoryjne warunków ciśnienia i temperatury dysocjacji hydratów**

Badania przeprowadzono, inicjując uformowanie się hydratu w mieszaninę gazu (metan) i wody destylowanej. Bardzo ważnym aspektem w drodze właściwego rozpoznania zagrożeń hydratacji gazowymi jest kwestia całkowitego rozpadu hydratu. W przypadku uformowania się w odwiercie tzw. korka hydratowego nie wystarczy zmiana warunków termobarycznych w odwiercie i wyjście poza obszar zagrożenia hydratem. Istnieje obszar metastabilności hydratu, wewnątrz którego nie rozpada się on całkowicie. Dopiero dostarczenie odpowiednio wysokiej dawki energii w postaci podniesienia temperatury hydratu o kilka stopni Celsjusza lub bardzo znaczne obniżenie ciśnienia (nawet o 300 bar) może spowodować całkowity zanik stałej fazy hydratowej.

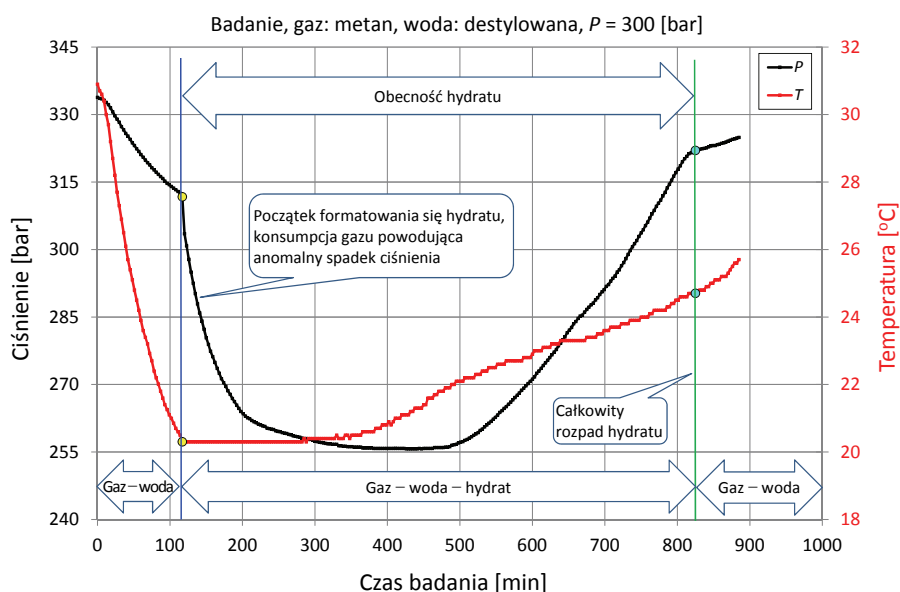
Badania nad formowaniem się, a następnie dysocjacją hydratów prowadzono w zakresie ciśnień 50–500 bar dla mieszaniny wody destylowanej oraz metanu. Polegały one na izochorycznym schładzaniu systemu złożonego z wody destylowanej i metanu – poddanemu nieustannemu mieszanemu. Podczas osiągnięcia momentu, w którym w badanym układzie zaczyna formować się hydrat, odnotowano anormalny spadek ciśnienia w komorze badawczej. Zostało to dokładnie przedstawione na załączonych wykresach. Dla mieszaniny wodno-gazowej przeprowadzono 6 eksperymentów formowania się oraz dysocjacji hydratu. W każdym badaniu określano temperaturę, przy której (w zadanym ciśnieniu) zaczyna formować się hydrat gazowy. Na tej podstawie wykreślono

krzywą w układzie PT oddzielającą obszar hydratowy od bezhydratowego (rys. 9 – linia pomarańczowa ciągła). Po lewej stronie tej krzywej znajduje się obszar zagrożenia hydratacji.

Podczas formowania hydratu utrzymywano stałą temperaturę układu aż do stabilizacji ciśnienia (zanik przyrostu hydratu), a następnie przystępowano do powolnego ogrzewania badanego systemu trójfazowego (gaz–woda–hydrat), powodując stopniowy rozpad hydratu. W czasie trwania całego procesu automatycznie rejestrowano parametry ciśnienia i temperatury oraz ich przebieg w funkcji czasu. Obserwowano pewną pętlę histerezy wynikającą z zachodzącego procesu dysocjacji hydratu. Ostatecznie wyznaczano punkt odpowiadający temperaturze i ciśnieniu, w którym w układzie nastąpił zanik fazy hydratowej i powrót na krzywą izochorycznego schładzania/ogrzewania dwufazowego układu gaz–woda. Na podstawie uzyskanych wyników wykreślono krzywe rozpadu hydratów dla badanej mieszaniny wodno-gazowej (rys. 9 – linia przerywana). Po prawej stronie tej krzywej znajduje się obszar bezhydratowy, to znaczy, że w odpowiadających tej strefie warunkach termobarycznych nawet utworzony wcześniej hydrat ulega całkowitemu rozkładowi. Innymi słowy: na prawo od wyznaczonej krzywej hydrat nie może istnieć. Pomiędzy wyżej



Rys. 5. Zależność ciśnienia w funkcji temperatury – wyznaczenie punktu formowania się ( $P_{FH}$ ;  $T_{FH}$ ) i rozpadu hydratów ( $P_{RH}$ ;  $T_{RH}$ )



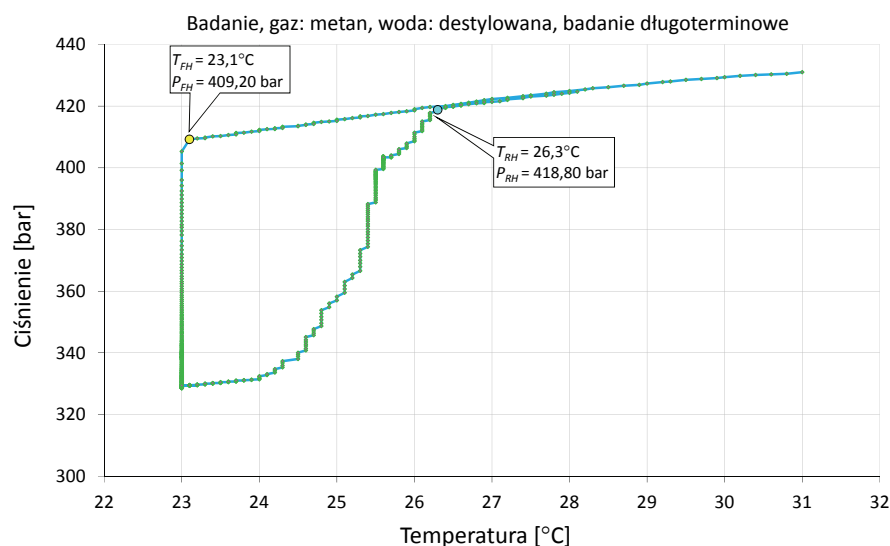
Rys. 6. Zmiany ciśnienia i temperatury próbki w funkcji czasu

wymienionymi krzywymi (pomarańczową ciągłą i pomarańczową przerywaną) znajduje się obszar metastabilności hydratu.

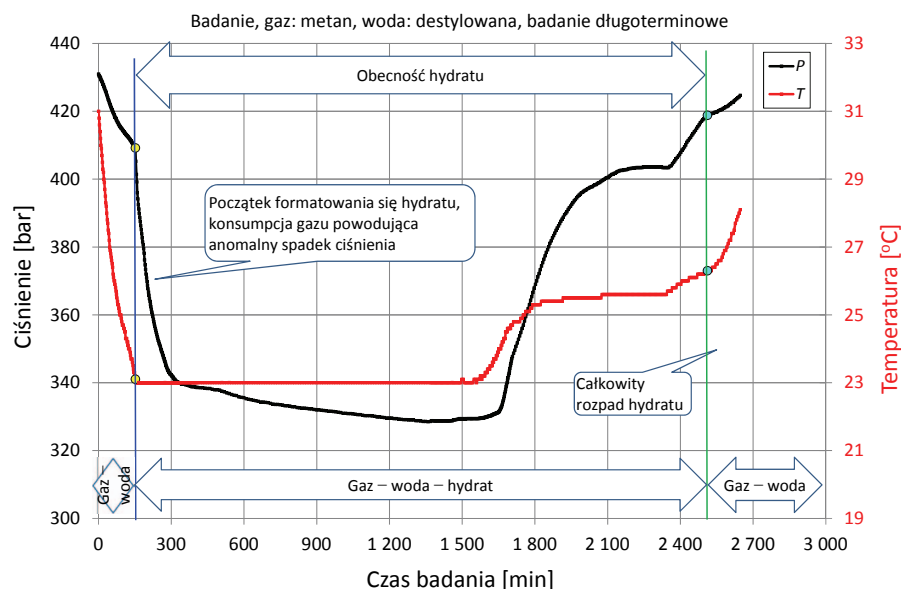
Dodatkowo wykonano badanie długoterminowe (rysunki 7 i 8). Polegało ono na uformowaniu hydratu i pozostawieniu układu aż do całkowitego zaniku spadku ciśnienia. Stabilizacja układu trwała ponad 22 godziny, po tym czasie nawet minimalna zmiana temperatury powodowała również zmianę ciśnienia. Układ stał się bardzo czuły na jakiegokolwiek wahania warunków w komorze. Następnie rozpoczęto powolne ogrzewanie uformowanego hydratu. Gdy podniesiono temperaturę o około 2°C, zaprzestano dostarczania ciepła i cały układ pozostawiono na około 20 godzin. Wzrost ciśnienia po osiągnięciu pewnego poziomu został zatrzymany, dopiero dostarczenie dodatkowego ciepła spowodowało dalszy przyrost ciśnienia aż do momentu całkowitego zaniku fazy hydratowej. Cały eksperyment trwał około 55 godzin. Punkty formowania się oraz całkowitego rozpadu hydratu dla badania długoterminowego zaznaczono na wykresie kolorem niebieskim (rysunek 9).

Porównując badania standardowe oraz długoterminowe przeprowadzone w tych samych warunkach PT, zaobserwowano nieznaczną różnicę wyników. Potwierdza to prawidłowość oraz powtarzalność zaproponowanej metody. Wydłużanie czasu całego badania (tworzenia się hydratów oraz tempa podgrzewania) nie spowodowało rozbieżności otrzymanych wyników.

W odniesieniu do wyników zawartych w tabelicy 1 niepewność uzyskanych wartości fizycznych z pomiarów bezpośrednich oszacowano na podstawie klasy dokładności przyrządów pomiarowych. Oszacowana niepewność nie przekracza: dla temperatury:  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ; dla ciśnienia:  $\pm 0,01$  bar.



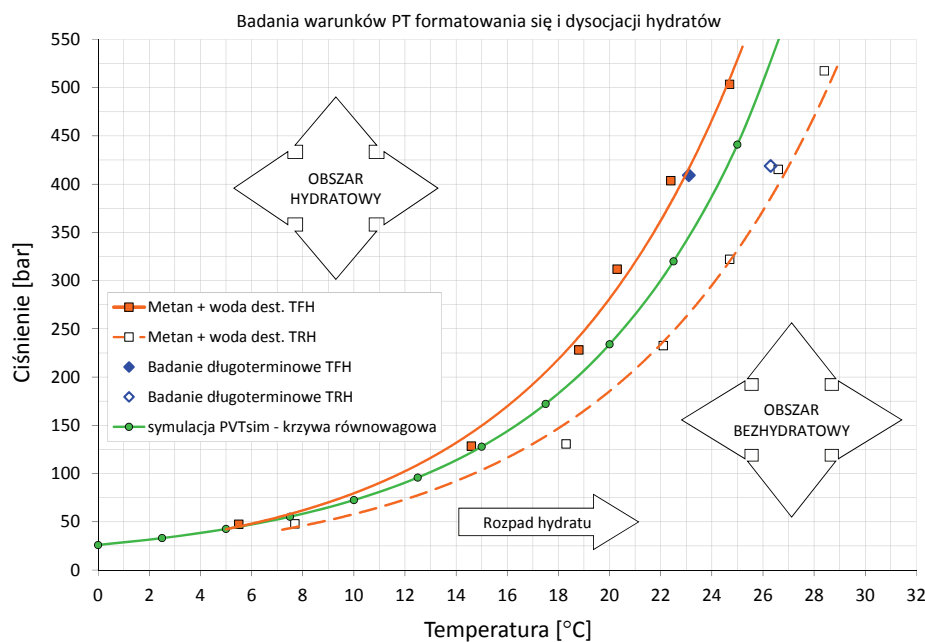
Rys. 7. Zależność ciśnienia w funkcji temperatury – wyznaczenie punktu formowania się ( $P_{FH}$ ;  $T_{FH}$ ) i punktu dysocjacji hydratów ( $P_{RH}$ ;  $T_{RH}$ ) – badanie długoterminowe



Rys. 8. Zmiany ciśnienia i temperatury próbki w funkcji czasu – badanie długoterminowe

Tabelica 1. Warunki ciśnienia i temperatury formowania się ( $P_{FH}$ ;  $T_{FH}$ ) i dysocjacji hydratów ( $P_{RH}$ ;  $T_{RH}$ ) – dane eksperymentalne dla gazu (metanu) oraz wody destylowanej

Temperatura $T_{FH}$	Ciśnienie $P_{FH}$	Temperatura $T_{RH}$	Ciśnienie $P_{RH}$
[°C]	[bar]	[°C]	[bar]
24,7	503,4	28,4	517,3
22,4	403,4	26,6	415,2
20,3	311,7	24,7	322,0
18,8	228,0	22,1	232,6
14,6	128,4	18,3	130,6
5,5	47,4	7,7	47,8
23,1	409,2	26,3	418,8



Rys. 9. Krzywe PT hydratów wyznaczone eksperymentalnie: linia pomarańczowa ciągła – krzywa formowania się hydratu, linia pomarańczowa przerywana – krzywa całkowitej dysocjacji hydratu, linia ciągła zielona – symulacja programem PVTsim

### Podsumowanie

Na potrzeby prowadzenia prac badawczych dokonano rozbudowy aparatury PVT pod kątem badań warunków formowania się, a także dysocjacji hydratów gazowych. Przeprowadzona seria badawcza wykazała, że eksperymentalne wyznaczenie punktów całkowitego rozpadu hydratów za pomocą zmodernizowanej aparatury PVT jest możliwe oraz precyzyjne.

Znajomość przebiegu krzywej formowania się hydratów pozwala na uniknięcie problemów związanych z przytykaniem rurociągów korkami hydratowymi. W przypadku uformowania się hydratu nie wystarczy zmiana warunków termobarycznych w odwiercie i wyjście poza obszar zagrożenia hydratem. Istnieje obszar metastabilności hydratu, wewnątrz którego hydrat nie rozkłada się. Uzyskana w wyniku przeprowadzenia symulacji krzywa równowagowa istnienia 3 faz, tj.: gazowej, wodnej i hydratu, lokuje się pośrodku wyznaczonego w badaniach eksperymentalnych obszaru

metastabilności hydratu. Jest to oczekiwany przebieg krzywej i potwierdza on spójność uzyskanych wyników badań eksperymentalnych i symulacyjnych.

Znajomość przebiegu krzywej rozpadu hydratów daje operatorowi informację o warunkach ciśnienia i temperatury, w których utworzony wcześniej hydrat gazowy ulegnie całkowitemu rozkładowi i możliwy będzie powrót do dalszej eksploatacji gazociągu, np. bez konieczności całkowitego upuszczania gazu z rur aż do ciśnienia atmosferycznego.

Przeprowadzone badania potwierdziły skuteczność oraz dokładność opracowanej procedury. W przypadku przeprowadzonych prac badawczych w standardowym (ustalonym przez autorów) czasie oraz badania długoterminowego nie zauważono rozbieżności wyników. Potwierdza to prawidłowy dobór czasu (stabilizacji tworzenia hydratu i tempa grzania) oraz metodyki określania warunków PT dysocjacji hydratów.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2017, nr 4, s. 266–273, DOI: 10.18668/NG.2017.04.07

Artykuł nadesłano do Redakcji 28.11.2016 r. Zatwierdzono do druku 25.01.2017 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Opracowanie innowacyjnej metodyki określania warunków ciśnienia i temperatury dysocjacji hydratów z wykorzystaniem aparatury do badań PVT* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0023/KB/16, nr archiwalny: DK-4100-23/16.

### Literatura

- [1] Bagherzadeh S.A., Alavi S., Ripmeester J.A., Englezos P.: *Evolution of methane during gas hydrate dissociation*. Fluid Phase Equilibria 2013, vol. 358, s. 114–120.
- [2] Ciechanowska M.: *Niekonwencjonalne węglowodorowe źródła energii – gazohydraty*. Nafta-Gaz 2014, nr 10, s. 724–727.
- [3] Davy H.: *The Bakerian Lecture. On Some of the Combinations of Oxymuriatic Gas and Oxygen, and on the Chemical Relations of These Principles, to Inflammable Bodies*. Abstracts of the Papers Printed in the Philosophical Transactions of the Royal Society of London 1800, 1, s. 385–388.
- [4] Giavarini C., Hester K.: *Gas Hydrates: Immense Energy Potential and Environmental Challenges*. Springer London 2011.
- [5] Hammerschmidt E.G.: *Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines*. Industrial & Engineering Chemistry 1934, vol. 26, nr 8, s. 851–855.

- [6] Handa Y.P.: *Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter*. The Journal of Chemical Thermodynamics 1986, vol. 18, nr 10, s. 915–921.
- [7] Holman S.A., Osegovic J.P., Young J.C., Ames A.L., Tatro S.R., Max M.D.: *Controlled Growth of Polycrystalline Ethane Hydrate and Inferences for Gas Recovery from Hydrate Deposits*. Proceedings of the Offshore Technology Conference 2004, Houston, Texas.
- [8] Koh C., Solan D.: *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Third Edition 2007. CRC Press.
- [9] Lorenc M., Warowny W.: *Doświadczalne metody badań hydratów gazowych*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz 2011, t. 28, z. 1–2, s. 227–251.
- [10] Lubaś J.: *Hydraty w głębokich odwiertach gazu ziemnego – prognozowanie i zapobieganie*, Prace IGNiG 1998, nr 93.
- [11] Lubaś J.: *Doświadczalno-teoretyczne studium zjawisk powstawania i dysocjacji hydratów gazu ziemnego*. Prace IGNiG 2002, nr 117.
- [12] Maslin M., Owen M., Betts R., Day S., Jones T.D., Ridgwell A.: *Gas hydrates: past and future geohazard?* Philosophical Transactions of the Royal Society of London: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 2010, vol. 368, nr 1919, s. 2369–2393.
- [13] Max M.D., Holman S.: *Variable gas solubility effect of the gas hydrate system and its influence on optimization of gas recovery*. Proceedings of the Offshore Technology Conference 5–8 May 2003, Houston Texas, s. 1–4.
- [14] Max M.D., Johnson A.H., Dillon W.P.: *Economic Geology of Natural Gas Hydrate*. Springer Science & Business Media 2006.
- [15] Mazurenko L.L., Soloviev V.A.: *Worldwide distribution of deep-water fluid venting and potential occurrences of gas hydrate accumulations*. Geo-Marine Letters 2003, vol. 23, nr 3–4, s. 162–176.
- [16] Misyura S.Y.: *Effect of heat transfer on the kinetics of methane hydrate dissociation*. Chemical Physics Letters 2013, vol. 583, s. 34–37.
- [17] Misyura S.Y., Donskoy I.G.: *Dissociation of natural and artificial gas hydrate*. Chemical Engineering Science 2016, vol. 148, s. 65–77.
- [18] Natarajan V., Bishnoi P.R., Kalogerakis N.: *Induction phenomena in gas hydrate nucleation*. Chemical Engineering Science 1994, vol. 49, nr 13, s. 2075–2087.
- [19] Priestley J.: *Dr. Joseph Priestley's Versuche und Beobachtungen über verschiedene Gattungen der Luft*. R. Grässer 1780.
- [20] Rehder G., Kirby S.H., Durham W.B., Stern L.A., Peltzer E.T., Pinkston J., Brewer P.G.: *Dissolution rates of pure methane hydrate and carbon-dioxide hydrate in undersaturated seawater at 1000-m depth*. Geochimica et Cosmochimica Acta 2004, vol. 68, nr 2, s. 285–292.
- [21] Skovborg P., Ng H.J., Rasmussen P., Mohn U.: *Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates*. Chemical Engineering Science 1993, vol. 48, nr 3, s. 445–453.
- [22] Vlasov V.A.: *Diffusion model of gas hydrate dissociation into ice and gas: Simulation of the self-preservation effect*. International Journal of Heat and Mass Transfer 2016, vol. 102, s. 631–636.
- [23] Warowny W., Lorenc M.: *Wykorzystanie zjawiska hydratacji gazów*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz 2009, t. 26, z. 1–2, s. 399–409.
- [24] Xu W.: *Modeling dynamic marine gas hydrate systems*. American Mineralogist 2015, vol. 89, nr 8–9, s. 1271–1279.
- [25] Yin Z., Chong Z.R., Tan H.K., Linga P.: *Review of gas hydrate dissociation kinetic models for energy recovery*. Journal of Natural Gas Science and Engineering 2016, s. 1–26.
- [26] Warnecki M.: *Adaptacja bezręciowej aparatury PVT dla badań warunków formowania się hydratów metodą „tąpnięcia” ciśnienia*. Dokumentacja INiG – PIB, Krosno, sierpień 2008, nr zlecenia: 32/KB.
- [27] Warnecki M.: *Określenie warunków formowania się hydratów i ocena stanu fazowego PVT płynów węglowodorowych pochodzących z wytypowanych złóż gazu ziemnego wraz z interpretacją wyników*. Dokumentacja INiG – PIB, Krosno, grudzień 2014, nr zlecenia: 971/KB.
- [28] Warnecki M.: *Określenie warunków ciśnienia i temperatury formowania się i dysocjacji hydratów w płynie złożowym Niebieszczy-1*. Dokumentacja INiG – PIB, Krosno, lipiec 2016, nr zlecenia: 1139/KB.
- [29] Warnecki M., Szuflika S., Kuśnierczyk J.: *Zagrożenie hydratami podczas wydobycia płynów węglowodorowych z formacji łupkowych*. Nafta-Gaz 2016, nr 8, s. 619–625, 10.18668/NG.2016.08.05.



Mgr inż. Jerzy KUŚNIERCZYK  
Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie  
Badania Złóż Ropy i Gazu.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [jerzy.kusnierczyk@inig.pl](mailto:jerzy.kusnierczyk@inig.pl)



Mgr inż. Sławomir SZUFLITA  
Asystent w Zakładzie Badania Złóż Ropy i Gazu.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [slawomir.szuflika@inig.pl](mailto:slawomir.szuflika@inig.pl)