

УДК 544.015.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ЭМУЛЬСИЯХ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

^{1,2}Иванова И.К., ²Семенов М.Е., ²Шилова Ю.Э., ²Портнягин А.С.

¹ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный университет им. М.К. Аммосова», Якутск;

²ФГБУН «Институт проблем нефти и газа» СО РАН, Якутск, e-mail: iva-izabella@yandex.ru

Приведены результаты исследования процессов образования/разложения гидратов природного газа (ГПГ) в системах, состоящих из асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) и воды в различных соотношениях. Исследование проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии высокого давления. По полученным термограммам определены температуры и давления фазовых переходов ГПГ, а также степень превращения воды в гидрат в рассматриваемых системах. Установлено, что степень превращения воды в гидрат в дистиллированной воде составляет 2,3% и достигает 100% в эмульсиях АСПО в зависимости от соотношения компонентов. По методике E. Dendy Sloan (компьютерная программа CSMHYD) были рассчитаны равновесные условия гидратообразования для используемого природного газа. По полученным экспериментальным данным ДСК-исследований можно выделить термобарическую область образования гидратов в системе «АСПО + вода». Показано, что кривая гидратообразования для использованного природного газа в исследуемых системах сдвигается в область высоких давлений. Поэтому при значениях равновесных параметров, лежащих ниже этой кривой, в системах добычи и транспорта газа гидраты образовываться не будут. Полученные результаты могут быть использованы при совершенствовании технологий предупреждения осложнений, вызванных совместным отложением на скважинном оборудовании гидратов и АСПО при разработке нефтяных месторождений, расположенных в зоне многолетнемерзлых горных пород.

Ключевые слова: асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО), гидраты природного газа (ГПГ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), степень превращения воды в гидрат, температура кристаллизации, температура плавления

DEFINITION OF THERMOBARIC CONDITIONS OF NATURAL GAS HYDRATES FORMATION IN THE ASPHALTENE-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS EMULSION

^{1,2}Ivanova I.K., ²Semenov M.E., ²Shilova Y.E., ²Portnyagin A.S.

¹North-Eastern Federal University, Yakutsk;

²Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk, e-mail: iva-izabella@yandex.ru

The results of natural gas hydrates (NGH) formation / decomposition processes in systems composed in different ratios of asphaltene-resin-paraffin deposits (ARPD) and water are discussed. The study was carried out by differential scanning calorimetry of high pressure. According to the obtained thermograms temperature and pressure of the NGH phase transitions were defined, as well as the conversion of water to hydrate in the systems. The degree of conversion of the water in the hydrate in distilled water is 2.3% and reaches 100% in the emulsions according to the component ratio. By the method of E. Dendy Sloan (computer program CSMHYD) the hydrate equilibrium conditions for the used natural gas were calculated. The experimental data obtained by DSC-analysis allows to distinguish a thermobaric area of the hydrate formation in the «ARPD + water» systems. It is shown that the hydrate formation curve for the used natural gas is shifted to higher pressures. Therefore, for the values of the equilibrium parameters lying below the curve, in the systems of production and transport gas hydrates will not be formed. The results can be used to improve the technologies for prevention of complications caused by complex deposition on the equipment of hydrates and paraffin during the development of oil fields located in the zone of permafrost.

Keywords: asphaltene-resin-paraffin deposits (ARPD), natural gas hydrates (NGH), differential scanning calorimetry (DSC), the conversion of water in the hydrate, crystallization temperature, melting temperature

Одна из главных проблем, которая возникает при разработке газонефтяных месторождений, расположенных в зоне многолетнемерзлых пород и низких климатических температур? – это образование совместных отложений парафина и гидратов. В настоящее время почти 80% [1] нефти добывается в обводненном состоянии, а в условиях низких температур и высоких давлений наличие парафина и воды в нефти в присутствии нефтяного газа создает благоприятные условия для формирования гидратопарафиновых пробок в стволе скважины.

Пробки в скважине могут образоваться как в период ее работы, так и в период простоя, а также в фонтанных трубках, в кольцевом пространстве в любом интервале глубин, характеризующихся условиями гидратообразования, что в целом может нарушить технологию добычи, переработки и транспорта нефти.

Прогнозирование образования гидратов базируется на использовании равновесных термобарических условий их формирования. Эти условия можно определить экспериментальным, расчетным или графическим

методами. Но наиболее точные результаты дают экспериментальные методы.

Как показал литературный анализ, метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) широко используется для изучения гидратообразования в различных системах, однако процессы гидратообразования природных газов в смесях промышленных отложений парафина и воды все еще не изучены и сводятся к определению термобарических условий фазовых переходов гидратов метана в водонефтяных эмульсиях различного состава [4–11, 13, 14].

Таким образом, целью работы является определение термобарической области образования гидратов в системах «отложения парафина + вода» методом ДСК высокого давления.

Материалы и методы исследования

Исследования проводились с использованием дифференциального сканирующего калориметра высокого давления DSC 204 HP Phoenix фирмы Netzsch (Германия). Относительная погрешность измерения энтальпии $\pm 3\%$, погрешность измерения температуры $\pm 3^\circ\text{C}$. Образцы помещались в стальные тигли, которые закрывались проколотыми алюминиевыми крышками. В экспериментах использовали промысловые асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) парафинистого типа [3], отобранные с поверхности насосно-компрессорных труб при добыче нефти Иреляжского ГНМ. Смеси АСПО и дистиллированной воды с различными по массе соотношениями компонентов были приготовлены при комнатной температуре с помощью электрического миксера Bosh с частотой вращения лопастей 13000 об/мин, эмульсии взбивались в течение 30 мин.

В качестве модели попутного нефтяного газа-гидратообразователя использовался природный газ (ПГ) Средневилюйского газоконденсатного месторождения ГКМ. Методом газо-адсорбционной хроматографии нами было установлено, что в составе этого газа преобладает метан в количестве 92,9% об.[2].

Таким образом, объектами исследования являются гидраты природного газа (ГПГ), синтезированные в следующих модельных системах:

№ 1 Дистиллированная вода;

№ 2 АСПО: Дист. вода соотношение компонентов 20:80;

№ 3 АСПО: Дист. вода соотношение компонентов 40:60;

№ 4 АСПО: Дист. вода соотношение компонентов 60:40;

№ 5 АСПО: Дист. вода соотношение компонентов 80:20;

По методике E. Dendy Sloan (компьютерная программа CSMHYD) [12] были рассчитаны равновесные условия гидратообразования по составу используемого ПГ [2]. На основе рассчитанных данных были подобраны оптимальные условия для синтеза гидратов в калориметрической ячейке и съемки термограмм. В проводимых экспериментах задавалось давление 50 бар, которое динамически поддерживалось. При достижении $+6^\circ\text{C}$ давление переводилось на стационарный режим. В стальную тигель-ячейку помещали

определенное количество эмульсии АСПО и загружали в камеру высокого давления, затем эту камеру вакуумировали и нагнетали ПГ до установления необходимого давления. Для определения температур кристаллизации систему охлаждали до $-12...-15^\circ\text{C}$ со скоростью $0,1^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для определения температур плавления, температуру в ячейке повышали до 20°C со скоростью $0,2^\circ\text{C}/\text{мин}$. В связи с этим исследуемые термограммы состояли из 2-х сегментов – одного сегмента охлаждения и одного сегмента нагревания, с получением экзотерм образования и эндотерм плавления льда и гидрата. Результаты исследований отражены на рис. 1 и в таблице. Данные образования и разложения гидратов используемого газа в дистиллированной воде, приведенные в таблице для сравнения, опубликованы в [2].

Результаты исследования и их обсуждение

Видно (рис. 1), что термограммы образцов № 3 и 5 имеют практически идентичный характер. На термограммах этих образцов зарегистрирован один пик кристаллизации и один пик плавления. Экзотермические пики зафиксированы при температурах $-17,60$ и $-1,87^\circ\text{C}$ соответственно. Большая разница в температурах кристаллизации обусловлена различным соотношением АСПО и воды, а также различным давлением, которое составило 50,12 и 41,50 bar в образцах № 3 и 5 соответственно. Эндотермические пики при температурах $+9,11$ и $10,70^\circ\text{C}$ и давлениях 37,61 и 45,40 bar соответственно, поэтому пик кристаллизации – пик кристаллизации ГПГ. Степень превращения воды в гидрат в этих образцах составляет 100%.

При анализе кривых плавления образцов № 2 и 4, помимо пиков, соответствующих плавлению льда, зарегистрированы пики плавления ГПГ при температурах $+9,99$ (43,79 bar) и $9,98^\circ\text{C}$ (43,65 bar) соответственно, это позволяет сделать вывод о том, что пики кристаллизации представляли собой смесь льда и гидрата. Следует отметить, что при охлаждении образца № 2 зарегистрированы отличающиеся своей шириной 2 пика кристаллизации, с температурами $-6,43$ и $-8,28^\circ\text{C}$, при давлениях 47,80 и 46,87 bar. В образцах № 2 и 4 степень превращения воды в гидрат составляет 93,7 и 71,1% соответственно. Сравнением площадей пиков плавления гидратов установлено, что степень превращения воды в гидрат увеличивается от 2,3% гидратообразования в дистиллированной воде [2] и затем достигает 100% в смесях АСПО и воды в зависимости от соотношения компонентов.

Полученные экспериментальные данные были сопоставлены с рассчитанными по методике E. Dendy Sloan равновесными условиями гидратообразования использованного природного газа (рис. 2).

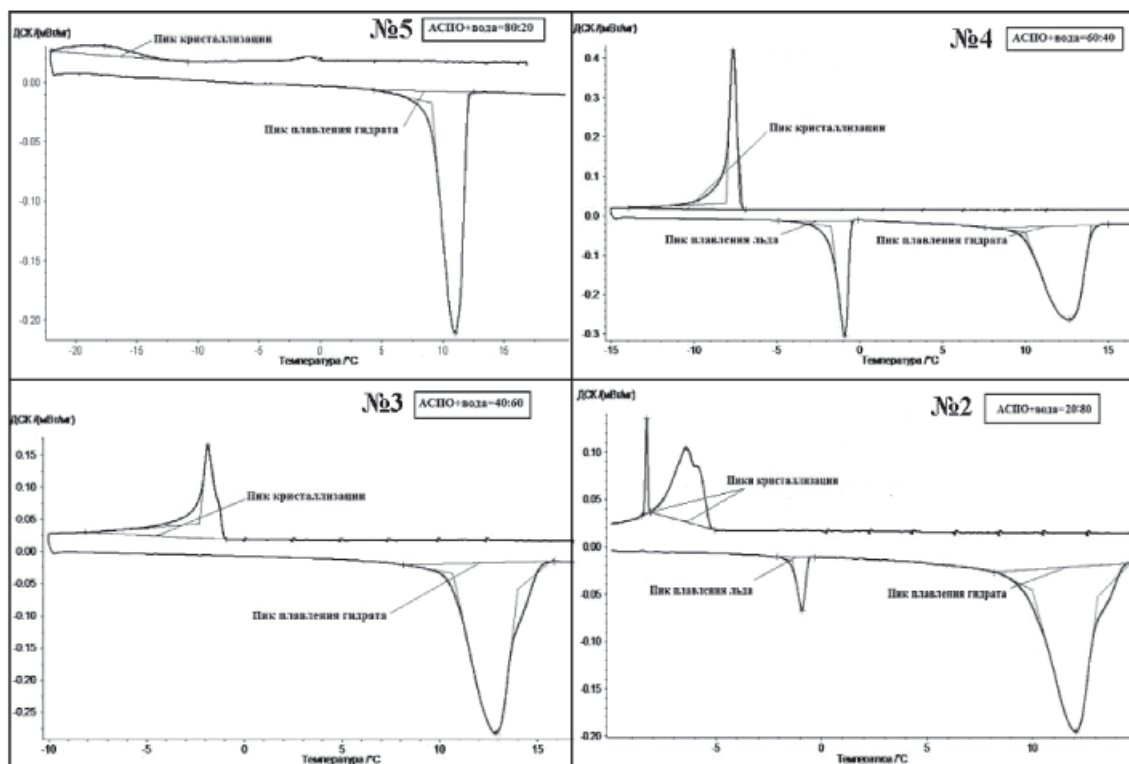


Рис. 1. Термограммы фазовых превращений ГПП в системах АСПО и воды с различным содержанием компонентов

Термобарические условия фазовых превращений ГПП Средневилюйского месторождения в различных системах

№ п/п	Образец	Условия кристаллизации	Условия плавления		α^* , %
			льда	гидрата	
1	Дистиллированная вода	1 пик: $t = -11,40^\circ\text{C}$; $P = 43,26 \text{ bar}$; $\Delta H = 49,82 \text{ Дж/г}$	$t = -1,10^\circ\text{C}$; $P = 42,06 \text{ bar}$ $\Delta H = -64,38 \text{ Дж/г}$	$t = 10,60^\circ\text{C}$; $P = 41,24 \text{ bar}$ $\Delta H = -1,481 \text{ Дж/г}$	2,3
2	АСПО + Дист. Вода 20/80	2 пика: $t = -8,28^\circ\text{C}$; $P = 46,87 \text{ bar}$; $\Delta H = 0,75 \text{ Дж/г}$ $t = -6,43^\circ\text{C}$; $P = 47,80 \text{ bar}$; $\Delta H = 6,97 \text{ Дж/г}$	$t = -1,37^\circ\text{C}$; $P = 44,53 \text{ bar}$ $\Delta H = -0,85 \text{ Дж/г}$	$t = 9,99^\circ\text{C}$; $P = 43,79 \text{ bar}$ $\Delta H = -12,55 \text{ Дж/г}$	93,7
3	АСПО + Дист. Вода 40/60	1 пик: $t = -1,87^\circ\text{C}$; $P = 50,12 \text{ bar}$; $\Delta H = 11,73 \text{ Дж/г}$	отс.	$t = 10,70^\circ\text{C}$; $P = 45,40 \text{ bar}$ $\Delta H = -19,96 \text{ Дж/г}$	100
4	АСПО + Дист. Вода 60/40	1 пик: $t = -7,64^\circ\text{C}$; $P = 48,46 \text{ bar}$; $\Delta H = 20,57 \text{ Дж/г}$	$t = -1,74^\circ\text{C}$; $P = 44,35 \text{ bar}$ $\Delta H = -8,03 \text{ Дж/г}$	$t = 9,98^\circ\text{C}$; $P = 43,65 \text{ bar}$ $\Delta H = -19,76 \text{ Дж/г}$	71,1
5	АСПО + Дист. Вода 80/20	1 пик: $t = -17,60^\circ\text{C}$; $P = 41,50 \text{ bar}$; $\Delta H = 2,57 \text{ Дж/г}$	отс.	$t = 9,11^\circ\text{C}$; $P = 37,61 \text{ bar}$ $\Delta H = -12,56 \text{ Дж/г}$	100

Примечание. α^* – степень превращения воды в гидрат.

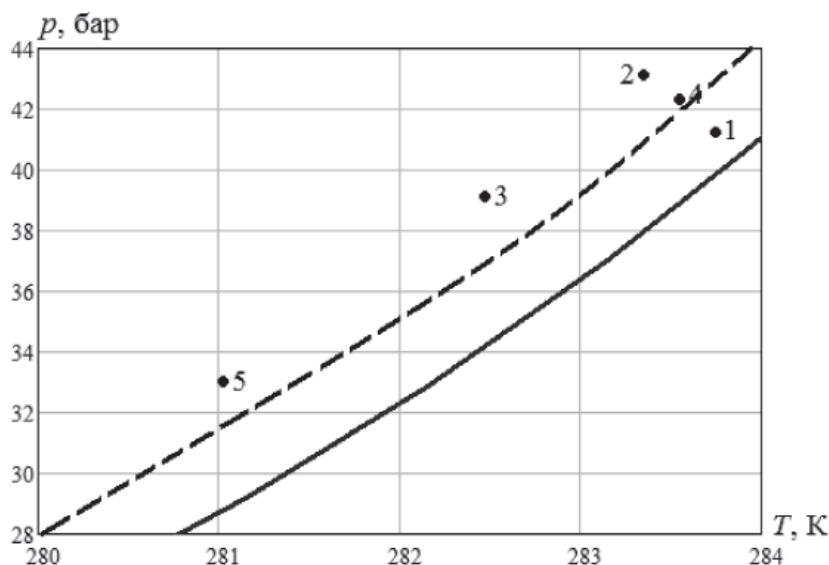


Рис. 2. Сопоставление расчетных (сплошная линия) с экспериментальными условиями (точки) образования гидратов природного газа Средневилюйского месторождения для систем: 1 – дистиллированная вода; 2 – АСПО + дистиллированная вода 20/80; 3 – АСПО + дистиллированная вода 40/60; 4 – АСПО + дистиллированная вода 60/40; 5 – АСПО + дистиллированная вода 80/20 – и выделением термобарической области (пунктирная линия) образования гидратов в системах «АСПО + вода»

По полученным нами экспериментальным данным вполне определенно можно очертить термобарическую область образования гидратов в системах «АСПО + вода» (рис. 2 – пунктирная линия). Причем кривая гидратообразования для использованного природного газа в исследуемых системах сдвигается в область высоких давлений. Поэтому при значениях равновесных параметров, лежащих ниже этой кривой, в системах добычи и транспорта газа гидраты образовываться не будут.

Заключение

Таким образом, методом ДСК исследованы фазовые переходы гидратов природного газа в системах «парафинистое АСПО + вода». Возможно, что полученные экспериментальные данные послужат основой для разработки рекомендаций по предотвращению образования пробок гидратов и парафина, образующихся при эксплуатации месторождений нефтегазоносных бассейнов, расположенных в зоне многолетнемерзлых пород.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания проект № 1896 «Организация проведения научных исследований».

Список литературы

1. Антонова Е.О., Крылов Г.В., Прохоров А.Д., Степанов О.А. Основы нефтегазового дела. – М.: Недра, 2003. – 308 с.
2. Иванова И.К., Семенов М.Е., Рожин И.И. Синтез и фазовые превращения гидратов природного газа Средневилюйского месторождения // Журнал прикладной химии. – 2014. – № 8. – Т. 87. – С. 1111–1116.
3. Иванова И.К., Шиц Е.Ю. Использование газового конденсата для борьбы с органическими отложениями в условиях аномально низких пластовых температур // Нефтяное хозяйство. – 2009. – № 12. – С. 99–101.
4. Dalmazzone D., Hamed N., Dalmazzone C. DSC Measurements and Modeling of the Kinetics of Methane Hydrate Formation in Water-in-Oil Emulsion // Chem. Eng. Sci. – 2009. – Vol. 64(9). – P. 2020–2026.
5. Dalmazzone D., Hamed N., Dalmazzone C., Rosseau L. Application of high pressure DSC to the kinetics of formation of methane hydrate in water-in-oil emulsion // J. Therm. Anal. Calorim. – 2006. – Vol. 85. – P. 361–368.
6. Davies S.R., Hester K.C., Lachance J.W., Koh C.A., Sloan E.D. Studies of Hydrate Nucleation with High Pressure Differential Scanning Calorimetry // Chem. Eng. Sci. – 2009. – Vol. 64. – P. 370–375.
7. Gupta A., Lachance J., Sloan E.D., Koh C.A. Measurements of Methane Hydrate Heat of Dissociation Using High Pressure Differential Scanning Calorimetry // Chem. Eng. Sci. – 2008. – Vol. 63. – P. 5848–5853.
8. Lachance J.W., Sloan E.D., Koh C.A. Determining Gas Hydrate Kinetic Inhibitor Effectiveness Using Emulsions // Chem. Eng. Sci. – 2009. – Vol. 64. – P. 180–184.
9. Lachance J.W., Sloan E.D., Koh C.A. Effect of Hydrate Formation/Dissociation on Emulsion Stability Using DSC and Visual Techniques // Chem. Eng. Sci. – 2008. – Vol. 63. – P. 3942–3947.

10. Le Parlouer P., Dalmazzone C., Herzhaft B., Rousseau L., Mathonat C. Characterization of Gas Hydrate Formation Using a New High-Pressure Micro-DSC // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2004. – Vol. 78. – P. 165–172.

11. Semenov M.E., Manakov A.Yu., Shitz E.Yu., Stoporev A.S., Altunina L.K., Strelets L.K., S.Ya. Misyura, V.E. Nakoryakov. DSC and thermal imaging studies of methane hydrate formation and dissociation in water emulsions in crude oils // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2015. – Vol. 119 (1). – P. 757–767.

12. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. – 2-nd ed. – NY: Marcel Dekker, 1978. – 705 p.

13. Zhang J., Lee J.W. Effect of sodium dodecylsulfate on the supercooling point of ice and clathrate hydrates // *Energy Fuels*, 2009, Vol. 23. – P. 3045–3047.

14. Zhang Y., Debenedetti P. G., Prud'homme R. K., Pethica B. A. Differential scanning calorimetric studies of clathrate hydrate formation // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. – P. 16717–16722.

References

1. Antonova E.O., Krylov G.V., Prohorov A.D., Stepanov O.A. *Osnovy neftegazovogo dela*. M.: Nedra, 2003. 308 p.

2. Ivanova I.K., Semenov M.E., Rozhin I.I. Sintez i fazovye prevrashheniya gidratov prirodnogo gaza Sredneviljuskogo mestorozhdenija // *Zhurnal prikladnoj himii*. 2014. no. 8. T. 87. pp. 1111–1116.

3. Ivanova I.K., Shic E.Ju. Ispolzovanie gazovogo kondensata dlja borby s organicheskimi otlozhenijami v uslovijah anomalno nizkih plastovih temperatur // *Neftjanoe hozjajstvo*. 2009. no. 12. pp. 99–101.

4. Dalmazzone D., Hamed N., Dalmazzone C. DSC Measurements and Modeling of the Kinetics of Methane Hydrate Formation in Water-in-Oil Emulsion // *Chem. Eng. Sci.*, 2009, Vol. 64(9), pp. 2020–2026.

5. Dalmazzone D., Hamed N., Dalmazzone C., Rosseau L. Application of high pressure DSC to the kinetics of formation of methane hydrate in water-in-oil emulsion // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2006, Vol. 85, pp. 361–368.

6. Davies S.R., Hester K.C., Lachance J.W., Koh C.A., Sloan E.D. Studies of Hydrate Nucleation with High Pressure Differential Scanning Calorimetry // *Chem. Eng. Sci.*, 2009, Vol. 64, pp. 370–375.

7. Gupta A., Lachance J., Sloan E.D., Koh C.A. Measurements of Methane Hydrate Heat of Dissociation Using High

Pressure Differential Scanning Calorimetry // *Chem. Eng. Sci.*, 2008, Vol. 63, pp. 5848–5853.

8. Lachance J.W., Sloan E.D., Koh C.A. Determining Gas Hydrate Kinetic Inhibitor Effectiveness Using Emulsions // *Chem. Eng. Sci.*, 2009, Vol. 64, pp. 180–184.

9. Lachance J.W., Sloan E.D., Koh C.A. Effect of Hydrate Formation/Dissociation on Emulsion Stability Using DSC and Visual Techniques // *Chem. Eng. Sci.*, 2008, Vol. 63, pp. 3942–3947.

10. Le Parlouer P., Dalmazzone C., Herzhaft B., Rousseau L., Mathonat C. Characterization of Gas Hydrate Formation Using a New High-Pressure Micro-DSC // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2004, Vol. 78, pp. 165–172.

11. Semenov M.E., Manakov A.Yu., Shitz E.Yu., Stoporev A.S., Altunina L.K., Strelets L.K., S.Ya. Misyura, V.E. Nakoryakov. DSC and thermal imaging studies of methane hydrate formation and dissociation in water emulsions in crude oils // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015, Vol. 119(1), pp. 757–767.

12. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. 2-nd ed. NY: Marcel Dekker, 1978. 705 p.

13. Zhang J., Lee J.W. Effect of sodium dodecylsulfate on the supercooling point of ice and clathrate hydrates // *Energy Fuels*, 2009, Vol. 23, pp. 3045–3047.

14. Zhang Y., Debenedetti P.G., Prudhomme R.K., Pethica B. A. Differential scanning calorimetric studies of clathrate hydrate formation // *J. Phys. Chem. B.*, 2004, Vol. 108, pp. 16717–16722.

Рецензенты:

Охлопкова А.А., д.т.н., профессор, зав. кафедрой высокомолекулярных соединений и органической химии Института естественных наук, ФГАОУ «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», г. Якутск;

Степанов А.В., д.т.н., главный научный сотрудник отдела тепломассообменных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки, Институт физико-технических проблем Севера СО РАН, г. Якутск.