

УДК 542.06

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В ЭМУЛЬСИЯХ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МЕТОДОМ ДСК

^{1,2}Иванова И.К., ²Корякина В.В., ²Семенов М.Е.

¹ФГАОУ ВО «Северо-Восточный университет им. М.К. Аммосова»,
Якутск, e-mail: iva-izabella@yandex.ru;

²ФГБУН «Институт проблем нефти и газа» СО РАН, Якутск

В работе рассматриваются результаты исследования термобарических условий и кинетических параметров процессов образования и разложения гидратов, синтезированных в модельных системах «природный газ + асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) + вода» и для сравнения в системе «природный газ + вода». Фазовые переходы гидратов в исследованных системах изучались методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Расчет кинетических параметров исследуемых процессов: констант скоростей и порядок реакций процессов образования гидратсодержащей фазы и разложения гидратов в отложениях парафина и воды выполнен при помощи уравнения Аврами. Анализ значений скоростей разложения показал, что гидраты, синтезированные в эмульсиях отложений парафина, являются более устойчивыми, по сравнению с гидратами, полученными в дистиллированной воде, поскольку процесс их разложения протекает в два раза медленнее. Показано, что от содержания воды в образцах эмульсий АСПО зависит степень превращения воды в гидрат: чем больше количество водной фазы в эмульсии, тем ниже степень превращения. Показано, что фактические термобарические условия на Иреляхском газонефтяном месторождении Республики Саха (Якутия) соответствуют условиям формирования гидратов в эмульсиях парафинов.

Ключевые слова: эмульсии асфальтосмолопарафиновых отложений, гидраты природного газа, термобарические условия, константы скоростей образования/разложения

INVESTIGATION OF THE HYDRATE FORMATION PROCESS IN EMULSIONS OF ASPHALTENE-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS BY DSC METHOD

^{1,2}Ivanova I.K., ²Koryakina V.V., ²Semenov M.E.

¹North-Eastern Federal University, Yakutsk, e-mail: iva-izabella@yandex.ru;

²Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk

In this paper the results of the thermobaric conditions and kinetic parameters of the hydrates formation and decomposition processes are presented. Hydrates are synthesized in the model systems «natural gas + asphaltene – resin – paraffin deposits (ARPD) + water» and for comparison in the system «natural gas + water». The phase transitions of hydrates in the investigated systems were studied by differential scanning calorimetry (DSC). Calculation of the kinetic parameters of the investigated processes: the rate constants and the order of the reactions of the hydrate-containing phase formation and the hydrate decomposition in the paraffin deposits and water are carried out using the Avrami equation. Analysis of the decomposition rates showed that hydrates synthesized in emulsions of paraffin deposits are more stable than hydrates obtained in distilled water, since the process of their decomposition proceeds two times slower. It was shown that the degree of water conversion to hydrate depends on the water content in samples of ARPD emulsions: the larger the amounts of aqueous phase in the emulsion, the lower the degree of conversion. It was shown that the actual thermobaric conditions at the the Irelyakhskoe gas and oil field of the Republic of Sakha (Yakutia) correspond to the conditions of hydrate formation in paraffin emulsions.

Keywords: emulsions of asphaltene-resin-paraffin deposits, natural gas hydrates, thermobaric conditions, rate constants of formation/decomposition

Твердые соединения, которые образуются при определенном давлении и температуре из низкомолекулярных углеводородных газов и воды, называются гидратами [1]. Образование гидратов, как правило, происходит на границе раздела фаз «газ – вода», и процесс состоит из зародышеобразования и роста гидратов вокруг зародышей.

Гидратообразование в газопроводах происходит при конденсации паров воды на стенках труб, а в нефтяных скважинах – в водонефтяных эмульсиях или парафино-

вых отложениях при оседании на них воды в виде пленки [2]. Гидраты имеют высокую сорбционную способность, поэтому в случае их образования в нефтяных скважинах они дополнительно покрываются пленкой, как из жидких, так и твердых углеводородов: смолами, асфальтенами и парафинами, которые увеличивают адгезионные свойства гидратов – способность слипаться и прилипать к элементам оборудования. Статистика отложений гидратов показала, что в процессе эксплуатации большинства нефтегазовых и нефтегазоконденсатных

месторождений возникает проблема образования гидратопарафиновых пробок. Причем при разработке месторождений Крайнего Севера и Восточной Сибири этот вопрос приобретает особую актуальность [3, 4], поскольку эти регионы характеризуются суровыми климатическими условиями и низкими пластовыми температурами за счет влияния реликтовой зоны вечной мерзлоты. Перечисленные факторы способствуют отложению парафинов и гидратов в стволах нефтедобывающих скважин и даже могут привести к аварийным ситуациям за счет образования гидратопарафиновых пробок [5–7].

Таким образом, цель исследования – определить термобарические условия и изучить кинетику гидратообразования в системе «отложения парафина + вода», так как эти фундаментальные исследования могут послужить основой для прогноза их образования, а также выбора методов удаления гидратопарафиновых пробок.

Материалы и методы исследования

Асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) с Иреляхского ГНМ состоят из 59,6 мас. % масел; 20,0 мас. % парафинов, 4,1 мас. % асфальтенов, 12,6 мас. % смол; 3,7 мас. % механических примесей, плотность – 0,882 г/см³. Следует отметить, что Иреляхское ГНМ расположено в Непско-Ботуобинской антеклизе (НБА), в которой сосредоточены основные промышленные нефтяные месторождения Республики Саха (Якутия). Образцы эмульсий АСПО (H₂O/АСПО) были приготовлены без добавок ПАВ при смешивании АСПО с дистиллированной водой в различных массовых соотношениях [8].

Природный газ Средневилюйского газоконденсатного месторождения (ГКМ) использовался в качестве газа-гидратообразователя. Выбор этого газа в качестве модели обусловлен близостью по своему составу к составу пластовых газов Иреляхского ГНМ [9, 10].

Объектами исследования являлись гидраты этого газа, синтезированные в эмульсиях АСПО. Эксперименты по образованию и разложению гидратов проводились на дифференциальном сканирующем калориметре высокого давления DSC 204 HP Phoenix «Netzsch». Погрешность измерения температуры – ±0,1 °С, погрешность измерения энтальпии – ±3 %. Масса загружаемой в стальной тигель эмульсии АСПО составляла 35 мг, тигель закрывался проколотой алюминиевой крышкой. Давление нагнетания в ячейке составляло 50 бар и динамически поддерживалось до температуры +6 °С, затем переводилось на стационарный режим. Режим съемки термограмм состоял из двух сегментов: охлаждения до –12÷–22 °С со скоростью снижения температуры 0,1 °С/мин и нагревания до +20 °С со скоростью повышения температуры 0,2 °С/мин с получением термограмм в координатах «сигнал [mW/mg] – время (температура) [мин, (°C)]» [8]. Один образец снимался не менее двух раз.

Расчеты кинетических параметров процессов образования гидратсодержащей фазы и разложения

гидратов были выполнены при помощи уравнения Аврами [11] для топомимических реакций:

$$-\ln(1 - \alpha/100) = -kt^n, \quad (1)$$

где α – степень кристаллизации (лед+гидраты) при охлаждении или степень разложения гидратов при нагревании; n – постоянная, которая определяет область протекания процессов кристаллизации и разложения ($n < 1$ – процесс протекает в диффузионной области, $n > 1$ – кинетическая область, $n = 1$ – переходная область); k – постоянная, которая определяет константу скоростей кристаллизации и разложения; t – время, мин.

По формуле Саковича были рассчитаны константы скоростей кристаллизации и разложения [12]:

$$K = nk^{1/n}. \quad (2)$$

На основании значения энтальпии плавления гидрата метана было рассчитано количественное содержание гидрата в эмульсиях отложений парафина по соотношению

$$\alpha(\text{гидрат}) = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{CH}_4}} * 100\%, \quad (3)$$

где $\alpha(\text{гидрат})$ – содержание гидрата, мас. %, $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления гидрата, Дж/г, ΔH_{CH_4} – энтальпия плавления гидрата метана, 438,54 Дж/г [13].

Равновесные условия гидратообразования в дистиллированной воде по данному составу природного газа были рассчитаны при помощи компьютерной программы CSMHYD [14].

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 приведена типичная термограмма процессов кристаллизации и плавления гидратов в эмульсиях АСПО, а в табл. 1 отражены термобарические условия исследованных процессов. Установлено, что в процессе охлаждения образцов наблюдается от одного до двух кристаллизационных пиков в диапазоне температур от –1,87 до –21,8 °С, а при нагревании – два пика: первый при температурах –1,10÷–2,06 °С, который соответствует плавлению льда, и второй – пик плавления гидрата в районе температур +7,87÷+10,70 °С.

На рис. 2 представлены кривые степени фазовых превращений: при охлаждении – кристаллизации водных капель в составе эмульсий в гидратсодержащую фазу, а при нагревании – плавления гидратов, также данные по кристаллизации и плавлению гидратов, синтезированных в дистиллированной воде. Видно, что кинетические кривые кристаллизации гидратсодержащих фаз образцов эмульсий АСПО имеют S-образную форму (рис. 2, А), кривые различаются между собой длительностью индукционного периода, а геометрия кривой кристаллизации гидратсодержащей фазы в дистиллированной воде свидетельствует о том, что процесс кристаллизации в этом случае начинается сразу на всей реакционной поверхности или во всем объеме жидкой фазы.

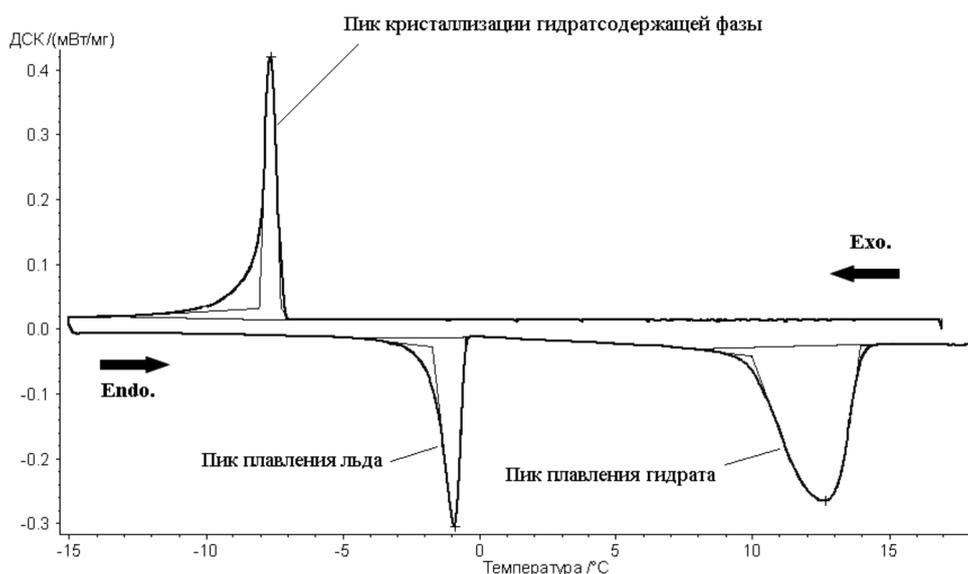


Рис. 1. Типичная термограмма фазовых превращений гидратов природного газа в системе «H₂O/АСПО». Сегменты охлаждения и нагрева обозначены «Exo.» и «Endo.» соответственно

Таблица 1

Характеристики процессов кристаллизации и плавления гидратов в эмульсиях АСПО

№ п/п	Соотношение H ₂ O/АСПО	Кристаллизация		Плавление			
		t, °C	P, bar	t, °C	P, bar		
1	20/80	-17,60	41,50	9,11	37,61		
	№ 1						
	№ 2	1-й пик:				7,87	P = 33,03
	-18,20	40,60					
	2-й пик:						
		-21,80	34,70				
2	40/60	-7,64	48,46	9,98	43,65		
	№ 1						
	№ 2	1-й пик:				10,40	42,30
			-7,22				
	2-й пик:						
		-9,49	45,80				
3	60/40	-1,87	50,12	10,70	45,40		
	№ 1						
	№ 2	1-й пик:				9,32	39,14
			-7,54				
	2-й пик:						
		-9,74	40,34				
4	Дист. вода	-11,40	43,26	10,60	41,24		

Кривые плавления гидратов эмульсий АСПО и воды (рис. 2, Б) также имеют S-образную форму, но, по сравнению с кривыми кристаллизации, их индукционные

периоды имеют ярко выраженный характер, что, видимо, обусловлено медленным выделением газа в результате плавления гидратов. Потом следует период ускорения, где

происходит массовое плавление гидратов и усиленное выделение газа в диапазоне кривой, соответствующей диапазону степени превращений от 10 до 70%. С точки зрения кинетического анализа периоды ускорения несут наибольшую информацию о протекающем процессе, поэтому именно этот участок кривых представляет наибольший интерес для описания происходящих процессов. Поэтому для участков кривых, соответствующих периодам ускорения, были рассчитаны значения параметра уравнения Авраами n , периоды полупревращений $\tau_{0,5}$, а также константы скоростей кристаллизации/разложения K (табл. 2). На основе полученных результатов было рассчитано количественное содержание гидрата $\alpha(hyd)$ в исследуемых эмульсиях и дистиллированной воде (рис. 3).

Из табл. 2 видно, что кристаллизация гидратсодержащей фазы в дистиллированной воде, по сравнению с эмульсиями АСПО, происходит быстрее, полупериод превращения имеет минимальные значения, а содержание гидратной фазы составляет всего 3% (рис. 3). Гидратсодержащая фаза в эмульсиях АСПО кристаллизуется на порядок медленнее, и период полупревращения изменя-

ется от 6,6 до 43,4 мин. Медленная скорость кристаллизации может быть обусловлена высокой вязкостью эмульсий [15], а также ингибирующим действием асфальтенов, входящих в состав АСПО, на процесс гидратообразования. В результате медленной кристаллизации процесс протекает с высокой степенью превращения воды в гидрат, и гидратосодержание находится в пределах от 49 до 82%, причем с увеличением массовой доли воды в эмульсии содержание гидратной фазы в образцах уменьшается (рис. 3). Значения $n > 1$ процессов кристаллизации гидратсодержащих фаз в эмульсиях, возможно, говорят о том, что рост гидрата в эмульсиях направлен вглубь диспергированных капель воды. Процесс кристаллизации в дистиллированной воде проходит в диффузионно-кинетической области ($n = 1,5$), т.е. гидрат образуется на поверхности контакта фаз «газ – вода». Полученные значения n хорошо коррелируют с фотографиями образцов (рис. 4), видно, что в дистиллированной воде гидраты образуются на ее поверхности (рис. 4, А) в виде вкраплений белого цвета, а в АСПО процесс гидратообразования идет в каплях, диспергированных во всем объеме АСПО (рис. 4, Б).

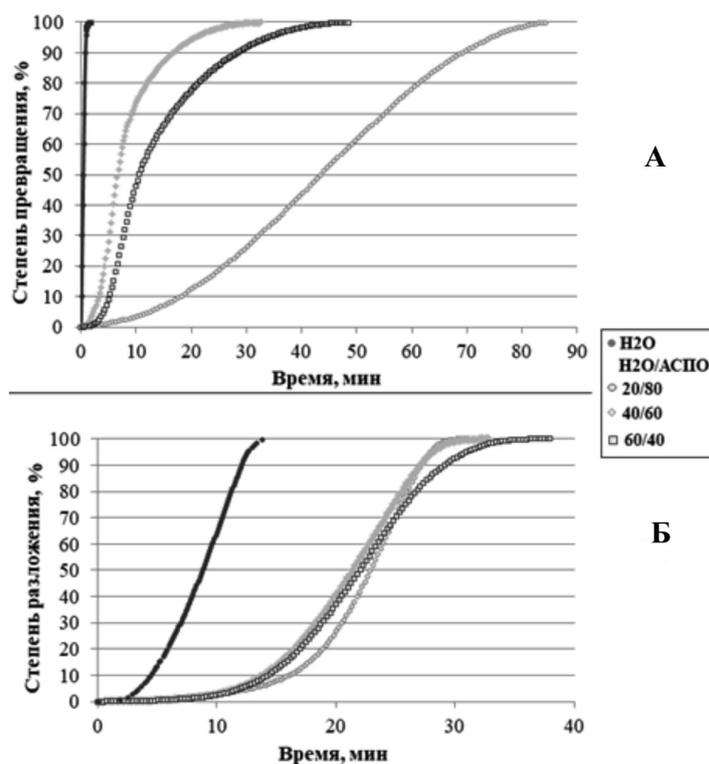


Рис. 2. Кинетические кривые кристаллизации гидратсодержащих фаз (А) и плавления гидратов (Б), синтезированных в дистиллированной воде и системах «H₂O/АСПО»

Таблица 2
Кинетические параметры процессов кристаллизации гидратсодержащих фаз и разложения гидратов в дистиллированной воде и системах «H₂O/АСПО»

Образец H ₂ O/АСПО	<i>n</i>	<i>K</i> , мин ⁻¹	$\tau_{0,5}$ (граф), мин
Кристаллизация			
20/80	2,1	0,04	43,4
40/60	2,5	0,32	6,6
60/40	2,8	0,24	10,5
Дистиллированная вода	1,5	3,40	0,4
Разложение			
20/80	4,6	0,16	22,5
40/60	4,3	0,18	21,1
60/40	4,3	0,18	22,0
Дистиллированная вода	2,0	0,46	3,4

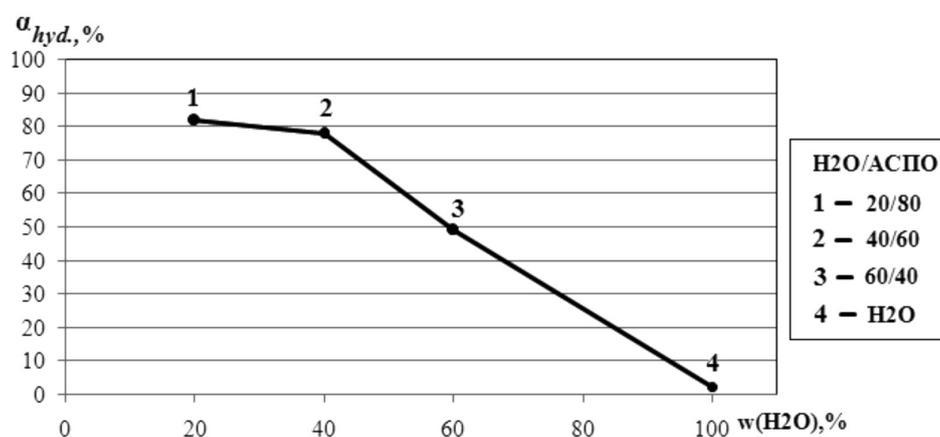


Рис. 3. Зависимость количества гидрата $\alpha(hyd)$ от содержания воды ($w(H_2O)$) в эмульсии АСПО

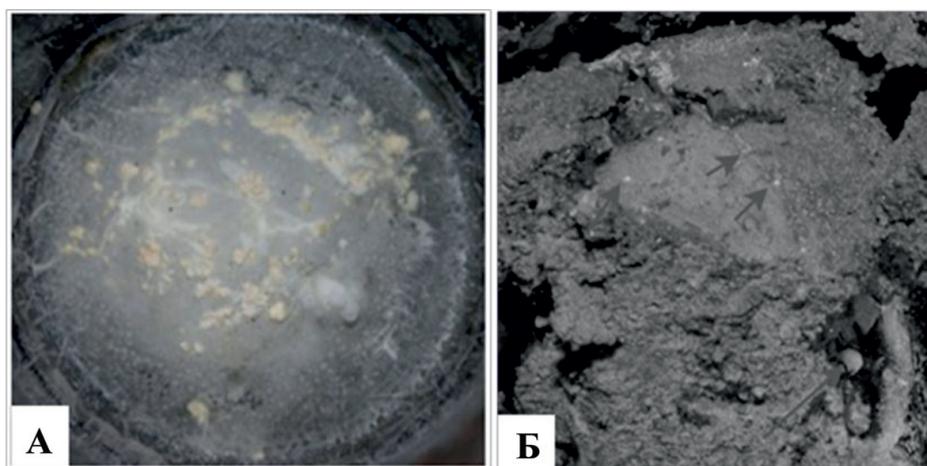


Рис. 4. Фотографии: (А) – гидраты, синтезированные в дистиллированной воде и (Б) – образец H₂O/АСПО с соотношением компонентов 40/60 в разрезе: стрелками указаны вкрапления льда/гидрата

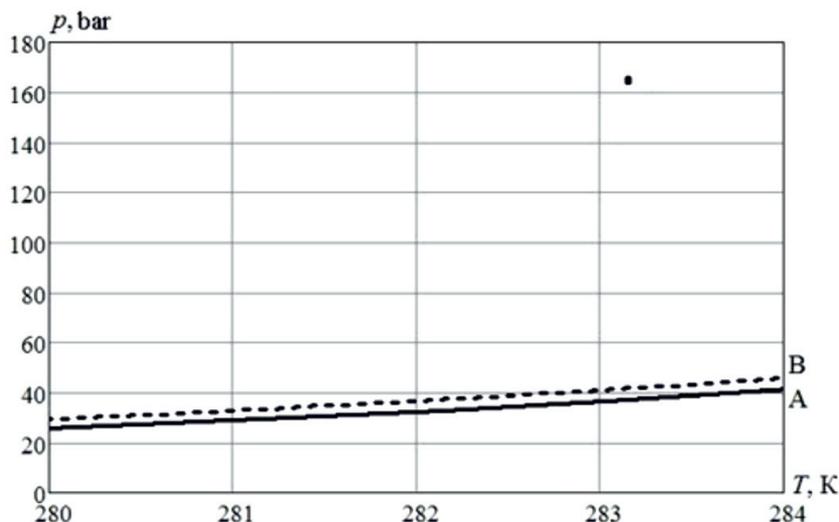


Рис. 5. Равновесные кривые гидратообразования природного газа:
A – расчетная для дистиллированной воды; *B* – экспериментальная для систем «H₂O/АСПО».
 Точка соответствует пластовым условиям Иреляхского газонефтяного месторождения

Значения $n > 1$ процессов разложения гидратов свидетельствуют о сложности этого механизма, причем в случаях плавления гидратопарафинов этот показатель имеет максимальные значения. Скорость разложения гидрата, синтезированного в дистиллированной воде, в два раза больше, а его период полуразложения в 6 раз меньше, по сравнению с гидратопарафинами, что свидетельствует об устойчивости последних. Устойчивость гидратопарафинов можно объяснить их высокой сорбционной способностью, благодаря которой гидраты в этих системах покрываются пленкой из жидких и твердых углеводородов, таких как смолы, асфальтены и парафины, которые упрочняют гидраты и не дают им быстро разлагаться.

На основе ранее полученных нами экспериментальных результатов построены расчетная равновесная кривая гидратообразования в дистиллированной воде и экспериментальная равновесная кривая гидратообразования в системах «H₂O/АСПО». При сравнении термобарических условий на забое скважины Иреляхского ГНМ с условиями формирования гидратов в эмульсиях АСПО (рис. 5) установлено, что на этом месторождении существует риск образования гидратов в отложениях парафина при обводненности последних от 20 до 80 мас. %.

Заключение

Таким образом, проведены исследования термобарических условий и кинетических особенностей процессов образования

и разложения гидратов в эмульсиях АСПО парафинистого типа. Установлено, что по сравнению с эмульсиями отложений парафина, кристаллизация гидратсодержащей фазы в дистиллированной воде протекает в десять раз быстрее. Показано, что степень превращения воды в гидрат в эмульсиях АСПО зависит от содержания воды и скорости кристаллизации: чем меньше константа скорости и количество водной фазы в эмульсии, тем выше степень превращения воды в гидрат. Рост гидратов в диспергированных каплях воды эмульсий АСПО направлен вовнутрь капель, тогда как в объемной воде гидраты образуются на поверхности раздела фаз «вода – газ». Как показал анализ кривых плавления, гидратопарафины более устойчивы к разложению по сравнению с гидратами, синтезированными в дистиллированной воде. Установлено, что на Иреляхском ГНМ существует риск образования устойчивых гидратопарафинов при обводненности АСПО от 20 до 80 мас. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания проект 10.7697.2017/ВУ «Организация проведения научных исследований» и госзаказа ФАНО РФ № 0377-2016-0003.

Список литературы

1. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
2. Елеманов Б.Д., Герштанский О.С. Осложнения при добыче нефти. М.: Наука, 2007. 420 с.

3. Заливин В.Г., Вахромеев А.Г. Аварийные ситуации в бурении. Иркутск: ИРНТИУ, 2016.484 с.
4. Akhfash M., Aman Z.M., Ahn S.Y., Johns M.L., May E.F. Gas hydrate plug formation in partially-dispersed water-oil systems. *Chem. Eng. Sci.* 2016. vol. 140. P. 337–347.
5. Davies S.R., Boxall J.A., Koh C., Sloan E.D., Hemmingsen P.V., Kinnari K.J., Xu Z.G. Predicting Hydrate-Plug Formation in a Subsea Tieback. *SPE Prod. Oper.* 2009. vol. 24. P. 573–578.
6. Greaves D., Boxall J., Mulligan J., Sloan E.D., Koh C.A. Hydrate formation from high water content-crude oil emulsions. *Chem. Eng. Sci.* 2008. vol. 63. P. 4570–4579.
7. Turner D., Miller K. and Sloan E. Methane hydrate formation and an inward growing shell model in water-in-oil dispersions. *Chem. Eng. Sci.* 2009. vol. 64. P. 3996–4004.
8. Ivanova I.K., Semenov M.E., Koryakina V.V., Shits E.Yu., Rozhin I.I. Investigation of natural gas hydrates formation/decomposition processes in systems consisting of «commercial asphaltene-resin-paraffin deposits and water». *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2015. vol. 88. no. 6. P. 941–948.
9. Ivanova I.K., Semenov M.E., Rozhin I.I. Synthesis and phase transformations of natural gas hydrates of Sredneviluyiskoe field. *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2014. vol. 87. no. 8. P. 1094–1098.
10. Калачева Л.П., Федорова А.Ф. База данных «Состав гидратов природных газов месторождений Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции». Свидетельство о гос. регистрации базы данных № 2017620891 от 11.08.2017. по заявке № 2017620612 от 21.06.2017.
11. Avrami M. Kinetics of Phase Change. *J. Chem. Phys.* 1939. vol. 7. P. 1103–1112.
12. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 220 с.
13. 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.
14. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. 2-nd ed. N.Y.: Marcel Dekker, 1978. 705 p.
15. Stoporev A.S., Manakov A.Y., Aladko E.Y., Altunina L.K., Bogoslovskii A.V., Strelets L.A. Dependence of the rate of formation and the P-T stability field of methane hydrate suspensions in crude oils upon oil composition. *Petroleum Chemistry.* 2014. vol. 54. no. 3. P. 171–177.