

УДК 542.06:544.774:665.61

ОПРЕДЕЛЕНИЕ P-T – ОБЛАСТИ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ЭМУЛЬСИЯХ ПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ^{1,2}Иванова И.К., ²Семенов М.Е., ²Корякина В.В., ²Рожин И.И.¹ФГАОУ ВО «Северо-Восточный университет им. М.К. Аммосова», Якутск;²ФГБУН «Институт проблем нефти и газа» СО РАН, Якутск, e-mail: iva-izabella@yandex.ru

В настоящей работе рассматриваются результаты исследования процесса гидратообразования природного газа (ПГ) в системах, состоящих в различных соотношениях из парафинистой нефти и дистиллированной воды. Термобарические условия фазовых переходов гидратов в водонефтяных эмульсиях определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) высокого давления. Установлено, что кривая равновесных условий в исследуемых системах, по сравнению с процессом гидратообразования данного газа в дистиллированной воде, смещается в область низких давлений и высоких температур. По результатам ДСК-анализа установлено, что с увеличением содержания воды более чем 40 мас. % в эмульсиях степень превращения воды в гидрат в эмульсиях уменьшается. Сделан вывод, что степень превращения воды в гидрат в эмульсиях может служить показателем ее стабильности

Ключевые слова: гидрат природного газа (ГПГ), водонефтяные эмульсии, дифференциальная сканирующая калориметрия, степень превращения воды в гидрат, равновесные условия гидратообразования.

DETERMINATION OF THE P-T – FIELD OF NATURAL GAS HYDRATES STABILITY IN THE EMULSION OF PARAFFIN OILS^{1,2}Ivanova I.K., ²Semenov M.E., ²Koryakina V.V., ²Rozhin I.I.¹North-Eastern Federal University, Yakutsk;²Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk, e-mail: iva-izabella@yandex.ru

In this paper we consider the results of investigation of the natural gas hydrate (NGH) formation process in systems composed of paraffinic oil and distilled water in various proportions. Thermobaric conditions of hydrates phase transitions in water-oil emulsions were determined by differential scanning calorimetry (DSC) of the high pressure. It is found that the curve of equilibrium conditions in the systems, compared with the process of the gas hydrate formation in distilled water, is shifted to the low pressures and high temperatures. According to the results of DSC analysis and volumetry it is found that with increasing of water content of more than 40 wt. % in the emulsions, the degree of water conversion in emulsions decreases. It is concluded that the degree of water conversion to hydrate in emulsions can be indicative of its stability.

Keywords: natural gas hydrate (NGH), water-oil emulsions, differential scanning calorimetry, degree of water conversion to hydrate, equilibrium conditions of hydrate formation

Образование гидратов попутных газов в скважинах является актуальной проблемой при разработке нефтяных месторождений Крайнего Севера, Западной и Восточной Сибири. Скважинная продукция представляет собой смесь, состоящую из попутного газа, нефти и воды (пресной или слабоминерализованной), причем нефть и вода образуют водонефтяные эмульсии. При соответствующих давлениях низкие пластовые температуры и суровый климат этих районов создают благоприятные условия для образования гидратов в этих эмульсиях, в результате чего в скважинах, промышленных и магистральных нефтепроводах увеличивается гидравлическое сопротивление и снижается их пропускная способность за счет закупоривания гидратными пробками [2, 6, 9, 10, 16, 23–26]. Исследования гидратообразования из эмульсий калориметрическими методами представлены в работах [7, 10, 13, 14, 17, 19–21]. Причем

большинство выполненных экспериментальных ДСК-исследований гидратообразования в водонефтяных эмульсиях касаются изучения образования гидратов метана, гидратообразование же из сложных газовых смесей в системах нефть/вода практически не рассматривалось.

Таким образом, в настоящей работе мы представляем результаты исследований образования гидратов природного газа (ГПГ) в эмульсиях воды парафинистой нефти Иреляхского газонефтяного месторождения (ГНМ). Данная работа является продолжением исследований по вопросам гидратообразования ПГ в различных системах [3, 4].

Экспериментальная часть

В качестве модели попутного нефтяного газа-гидратообразователя использовался природный газ Средневилюйского газоконденсатного месторождения (ГКМ) с высоким содержанием метана (92,9 об. %) [4].

Объектами исследования послужили гидраты этого газа, синтезированные в системах нефть Иреляхского газонефтяного месторождения (ГНМ) – состав нефти приведен в [8], и дистиллированной воды в различных массовых соотношениях: № 1 Нефть/ H_2O соотношение компонентов 80/20; № 2 Нефть/ H_2O соотношение компонентов 60/40; № 3 Нефть/ H_2O соотношение компонентов 40/60; № 4 Нефть/ H_2O соотношение компонентов 20/80.

Образцы готовили при комнатной температуре с помощью бытового электрического миксера (скорость оборота лопастей 11000 об/мин) в течение 30 мин без добавок синтетических ПАВ. На технических весах с точностью до 0,001 г готовили навески нефти и воды и перемешивали их в емкости для миксера. Полученные образцы выдерживали в течение двух суток в делительной воронке, и, как показали наблюдения, образцы сохраняли свою стабильность.

Определение термодинамических характеристик фазовых переходов гидратов проводилось с использованием дифференциального сканирующего калориметра высокого давления DSC 204 HP Phoenix фирмы Netzsch (Германия). Относительная погрешность измерения энтальпии $\pm 3\%$, погрешность измерения температуры $\pm 3^\circ C$. В экспериментах использовались стальные тигли, которые закрывались проколотыми алюминиевыми крышками. Термограммы снимались в режиме, описанном в работе [3]. Для каждого состава водонефтяных эмульсий было получено не менее двух ДСК-грамм.

Рис. 1 и таблица отражают данные ДСК-анализа, полученные в результате двух экспериментов по образованию/разложению ГПГ в образцах Нефть/ H_2O . Видно, что термограммы образцов № 1, 3 и 4 имеют идентичный характер. Так, при охлаждении этих образцов наблюдается один асимметричный экзотермический эффект, в отличие от образца с № 2, имеющего на экзотерме кристаллизации два и более пиков, причем величины этих экзотермических эффектов различаются и имеют меньшие значения при более низких температурах. На эндотермах плавления всех образцов зарегистрировано два эндотермических эффекта – плавления льда и разложения гидрата. Следует отметить, что для образца № 1 (эксперимент 1 и 2) и в эксперименте 1 образцов № 2 (пик с наибольшим экзотермическим эффектом) и № 3 кристаллизационные пики имеют общее основание, но несколько вершин. В работах [11, 15] пока-

зано, что метод ДСК может быть использован для исследования водонефтяных эмульсий и по форме экзотермических эффектов можно судить о дисперсности замерзающей фазы. Так, асимметричный экзотермический пик с резким началом и растянутым завершением характерен для замерзания непрерывной фазы. Большое количество мелких экзотермических пиков говорят о замерзании крупных капель дисперсной фазы. Близкие по форме к кривой Гаусса экзотермические пики характерны для замерзания образцов мелкодисперсных эмульсий, в которых замерзание каждой капли происходит независимо от других капель. Анализ полученных результатов по образованию гидратов ПГ в водонефтяных эмульсиях с применением этого подхода показывает, что форма кривых образцов № 1, 3 и 4 является промежуточной между замерзанием объемной фазы и мелкодисперсной эмульсии. На кривых образца № 2 экзотермические пики на кривой имеют ассиметричную форму, характерную для замерзания объемной фазы в эмульсиях, а наличие мелких эффектов указывает на замерзание крупных капель дисперсной фазы. Авторами работы [12] было установлено, что чем больше асимметрия экзотермического пика ДСК, тем больше склонность гидратных частиц к агломерации в исследуемой водонефтяной эмульсии. Наибольшая асимметрия экзотермического пика указывает на наименее стабильную эмульсию, и наоборот. В нашем случае наибольшая асимметрия пиков замерзания наблюдается в образцах № 1 и 2, причем эти же образцы характеризуются наибольшей степенью превращения воды в гидрат, которая достигает $\sim 70\%$ (таблица) в обоих случаях, тогда как для образцов № 3 и 4 этот показатель составляет 48 и 29% соответственно, что говорит о стабильности образцов с соотношением компонентов Нефть/ H_2O 40/60 и 20/80, т.е. с увеличением содержания воды, более 40% мас., степень превращения воды в гидрат уменьшается, а стабильность этих эмульсий увеличивается. Эти результаты хорошо коррелируют с работами [1, 5, 18], в которых показано, что наиболее стойкими водонефтяными эмульсиями являются эмульсии типа «шоколадный мусс», с содержанием воды около 80–85%. Стабильность этих эмульсий объясняется наличием специфической структуры эмульсии-геля, формирующегося в случаях, когда в первоначальной водонефтяной смеси содержание воды превышает примерно 40% [1, 18].

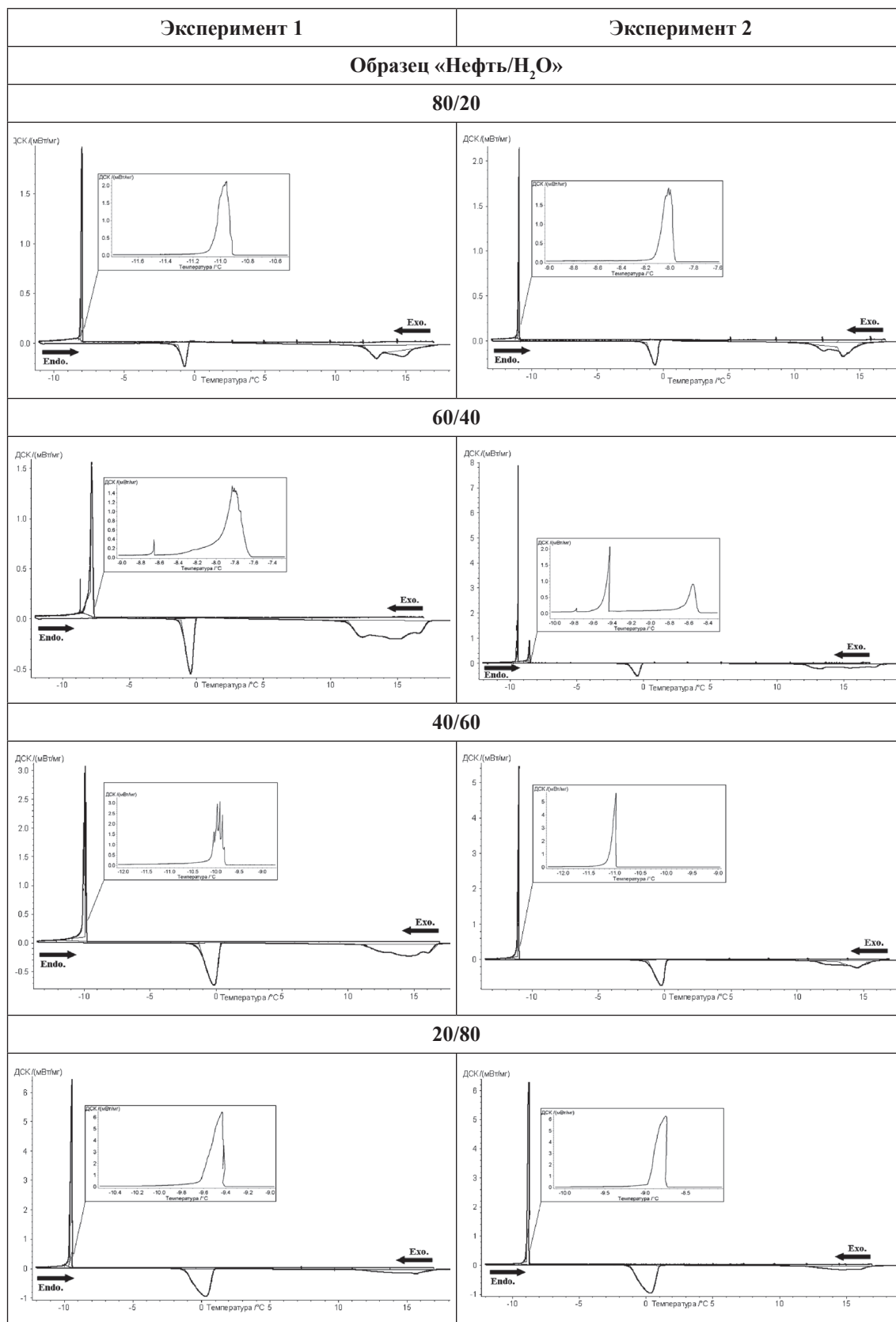


Рис. 1. Термограммы фазовых превращений ГПГ в системах «Нефть/Н₂O», полученные в результате экспериментов 1 и 2. Сегменты охлаждения обозначены «Exo.», сегменты нагрева – «Endo.».

Термобарические условия фазовых превращений ГПГ в системах «Нефть/Н₂О»

| № п/п | Образец № Эксперимента | Условия кристаллизации | Условия плавления | | α*, % |
|-------|--------------------------------|--|--|---|-------|
| | | | льда | гидрата | |
| 1. | Нефть/Н ₂ О = 80/20 | 1 пик: $t = -11,0^{\circ}\text{C}$; $P = 43,38 \text{ bar}$; $\Delta H = 55 \text{ Дж/г}$ | $t = -1,25^{\circ}\text{C}$; $P = 41,94 \text{ bar}$; $\Delta H = -31 \text{ Дж/г}$ | $t = 11,3^{\circ}\text{C}$; $P = 41,14 \text{ bar}$; $\Delta H = -54 \text{ Дж/г}$ | 63,7 |
| | Эксперимент 1 | | | | |
| | Эксперимент 2 | 1-й пик: $t = -8,0^{\circ}\text{C}$; $P = 46,56 \text{ bar}$; $\Delta H = 47 \text{ Дж/г}$ | $t = -1,19^{\circ}\text{C}$; $P = 44,96 \text{ bar}$; $\Delta H = -23 \text{ Дж/г}$ | $t = 12^{\circ}\text{C}$; $P = 44,38 \text{ bar}$; $\Delta H = -57 \text{ Дж/г}$ | 71,6 |
| 2. | Нефть/Н ₂ О = 60/40 | 1 пик: $t = -7,83^{\circ}\text{C}$; $P = 44,73 \text{ bar}$; $\Delta H = 102 \text{ Дж/г}$; 2-й пик: $t = -8,66^{\circ}\text{C}$; $P = 44,35 \text{ bar}$; $\Delta H = 2 \text{ Дж/г}$ | $t = -1,15^{\circ}\text{C}$; $P = 42,13 \text{ bar}$; $\Delta H = -59 \text{ Дж/г}$ | $t = 11,3^{\circ}\text{C}$; $P = 41,30 \text{ bar}$; $\Delta H = -132 \text{ Дж/г}$ | 69,3 |
| | Эксперимент 1 | | | | |
| | Эксперимент 2 | 1-й пик: $t = -8,56^{\circ}\text{C}$; $P = 46,64 \text{ bar}$; $\Delta H = 32 \text{ Дж/г}$; 2-й пик: $t = -9,5^{\circ}\text{C}$; $P = 46,25 \text{ bar}$; $\Delta H = 33 \text{ Дж/г}$; 3-й пик: $t = -9,77^{\circ}\text{C}$; $P = 46,1 \text{ bar}$; $\Delta H = 1 \text{ Дж/г}$ | $t = -1,15^{\circ}\text{C}$; $P = 44,66 \text{ bar}$; $\Delta H = -51 \text{ Дж/г}$ | $t = 11,9^{\circ}\text{C}$; $P = 43,98 \text{ bar}$; $\Delta H = -133 \text{ Дж/г}$ | 72,3 |
| 3. | Нефть/Н ₂ О = 40/60 | 1 пик: $t = -9,8^{\circ}\text{C}$; $P = 45,43 \text{ bar}$; $\Delta H = 171 \text{ Дж/г}$ | $t = -1,31^{\circ}\text{C}$; $P = 42,92 \text{ bar}$; $\Delta H = -123 \text{ Дж/г}$ | $t = 11,2^{\circ}\text{C}$; $P = 42,05 \text{ bar}$; $\Delta H = -120 \text{ Дж/г}$ | 49,4 |
| | Эксперимент 1 | | | | |
| | Эксперимент 2 | 1-й пик: $t = -11,0^{\circ}\text{C}$; $P = 44,22 \text{ bar}$; $\Delta H = 138 \text{ Дж/г}$ | $t = -1,20^{\circ}\text{C}$; $P = 42,38 \text{ bar}$; $\Delta H = -102 \text{ Дж/г}$ | $t = 11^{\circ}\text{C}$; $P = 41,64 \text{ bar}$; $\Delta H = -89 \text{ Дж/г}$ | 46,1 |
| 4. | Нефть/Н ₂ О = 20/80 | 1-й пик: $t = -9,44^{\circ}\text{C}$; $P = 44,47 \text{ bar}$; $\Delta H = 191 \text{ Дж/г}$ | $t = -1,2^{\circ}\text{C}$; $P = 42,88 \text{ bar}$; $\Delta H = -194 \text{ Дж/г}$ | $t = 11,4^{\circ}\text{C}$; $P = 42,15 \text{ bar}$; $\Delta H = -82 \text{ Дж/г}$ | 29,8 |
| | Эксперимент 1 | | | | |
| | Эксперимент 2 | 1-й пик: $t = -8,74^{\circ}\text{C}$; $P = 45,72 \text{ bar}$; $\Delta H = 208 \text{ Дж/г}$ | $t = -1,21^{\circ}\text{C}$; $P = 43,98 \text{ bar}$; $\Delta H = -203 \text{ Дж/г}$ | $t = 12,1^{\circ}\text{C}$; $P = 43,33 \text{ bar}$; $\Delta H = -80 \text{ Дж/г}$ | 28,3 |

Примечание. α* – степень превращения воды в гидрат.

Таким образом, исследование процессов образования/разложения ГПГ в системах парафинистая Нефть/Н₂О методом ДСК показало, что в этих системах степень превращения воды в гидрат находится в пределах 29–70% против 2,3% гидратообразования в дистиллированной воде [4]. Если эндотермы плавления всех изученных образцов являются одинаковыми (на всех эндотермах присутствуют пики плавления льда и гидратов), то экзотермы кристаллизации отражают механизм замедления непрерывной фазы, а геометрия

кривых показывает устойчивость эмульсий. Вероятно, что степень превращения воды в гидрат тоже может быть показателем стабильности водонефтяных эмульсий, поскольку с увеличением содержания воды более 40% мас. степень превращения воды в гидрат уменьшается, а стабильность эмульсий увеличивается.

Полученные в этой работе экспериментальные данные были сопоставлены с рассчитанными по методике E. Dendy Sloan [22] равновесными условиями гидратообразования использованного ПГ (рис. 2).

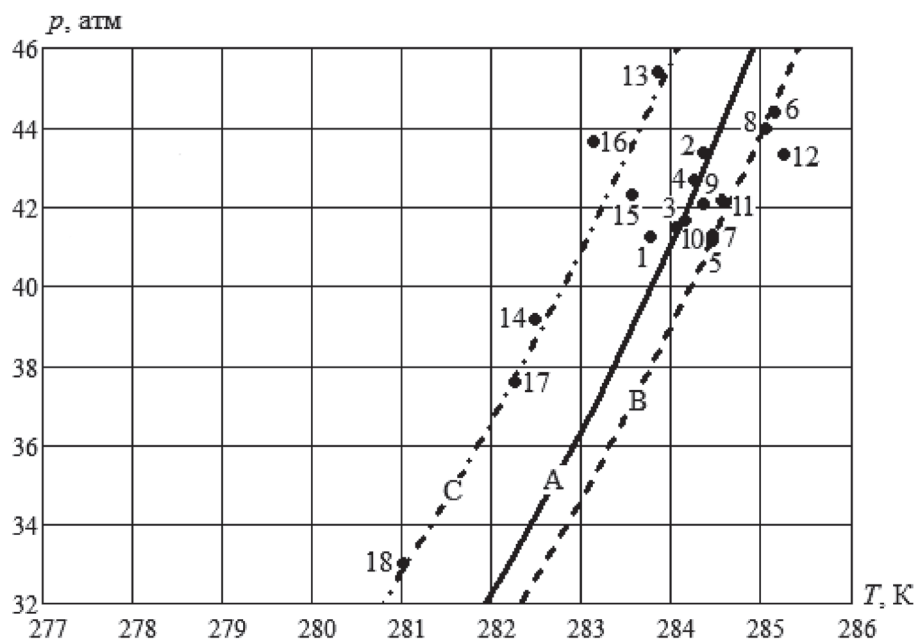


Рис. 2. Сопоставление расчетных (кривые) с экспериментальными (точки) условиями образования гидратов природного газа Средневилюйского месторождения для систем:

1 – дистиллированная вода; 2 – дистиллированная вода + песок; 3 – вода с термической историей; 4 – вода с термической историей + песок; 5, 6 – Нефть/ H_2O с соотношением компонентов 80/20; 7, 8 – Нефть/ H_2O – 60/40; 9, 10 – Нефть/ H_2O – 40/60; 11, 12 – Нефть/ H_2O – 20/80; 13, 14 – АСПО/ H_2O – 40/60; 15, 16 – АСПО/ H_2O – 60/40; 17, 18 – АСПО/ H_2O – 80/20; А – равновесная кривая для природного газа; В – аппроксимация условий для водонефтяных систем (точки 5–12); С – аппроксимация условий для систем АСПО/ H_2O (точки 13–18)

Для сравнения на этом рисунке приведены результаты по исследованию образования гидратов данного ПГ в системах на основе дистиллированной воды (точки 1–4) и в системах, состоящих из отложений парафина и воды (точки 13–18), опубликованные в [3, 4] соответственно. В этих работах показано, что в системах, состоящих из парафинистого АСПО и воды, кривая равновесных условий гидратообразования смещается в область высоких давлений и низких температур [3]. По экспериментальным данным (точки 5–12) можно выделить термобарическую область существования гидратов ПГ в системах парафинистая нефть/ H_2O . Видно, что кривая гидратообразования в исследуемых системах сдвигается в область низких давлений и высоких температур. Следовательно, образование гидратов в эмульсиях парафинистых нефтей, по сравнению с этим процессом в объемной воде (кривая А) и в системе АСПО/ H_2O (кривая С), не требует высоких давлений и при прочих равных условиях приводит к предпочтительному образованию гидратов.

Таким образом, методом ДСК высоко-го давления изучены фазовые переходы

гидратов природного газа, синтезированных в системах парафинистая нефть/ H_2O . Показано, что именно образец нефть/ H_2O с содержанием воды 40 мас. % характеризуется высокой степенью превращения воды в гидрат. Экспериментально установлено, что равновесные условия гидратообразования ПГ в эмульсиях отличаются от таковых для объемной воды и кривая смещена в область низких давлений и высоких температур. Вероятно, что степень превращения воды в гидрат в водонефтяных эмульсиях может служить показателем ее стабильности. Возможно, что полученные в этой работе и опубликованные в [3, 4] экспериментальные данные послужат основой для разработки рекомендаций по предотвращению образования сложных гидратных пробок, образующихся при разработке и эксплуатации нефтяных месторождений, расположенных в зоне многолетнемерзлых горных 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. Евдокимов И.Н., Лосев А.П., Новиков М.А. Особенности внутренней структуры природных водонефтяных эмульсий // Бурение и нефть. – 2007. – № 4. – С. 20–21.
2. Елеманов Б.Д., Герштанский О.С. Осложнения при добыче нефти. – М.: Наука, 2007. – 420 с.
3. Иванова И.К., Семенов М.Е., Корякина В.В., Шиц Е.Ю., Рожин И.И. Исследование процессов образования и разложения гидратов природного газа в системах промышленные асфальтосмолопарафиновые отложения/вода // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – № 6. – С. 870–878.
4. Иванова И.К., Семенов М.Е., Рожин И.И. Синтез и фазовые превращения гидратов природного газа Средне-вильейского месторождения // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – № 8. – С. 1111–1116.
5. Левченко Д.Н. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. – М.: Энергоиздат, 1987. – 464 с.
6. Саяхов Ф.Л., Багаутдинов Н.Я. Электротепловые методы воздействия на гидратопарафиновые отложения. – М.: ООО «Недра-Бизнес-центр», 2003. – 119 с.
7. Стопорев А.С., Манakov А.Ю., Алтунина Л.К., Богословский А.В., Стрелец Л.А., Аладко Е.Я. Зависимость скоростей образования и P-T – областей устойчивости нефтяных суспензий гидрата метана от состава нефтей // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 3. – С. 169–175.
8. Чалая О.Н., Зуева И.Н., Каширцев В.А., Трушелева Г.С., Лифшиц С.Х. Состав и свойства нефтей Иреляхского месторождения // Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки нефти и газа в северных регионах: материалы конференции. – Якутск, ЯФ Изд-ва СО РАН, 2002. – С. 201–207.
9. Хорошилов В.А., Семин В.И. Предупреждение гидратообразования при добыче нефти // ВНИИГАЗ. Природные и техногенные газовые гидраты. – 1990. – С. 120–127.
10. Akhflash 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.
11. Clause D., Gomez F., Dalmazzone C., Noik C. A method for the characterization of emulsions, thermogravimetry: Application to water-in-crude oil emulsions // J. Colloid. Interface Sci. – 2005. – Vol. 287. – P. 694–703.
12. Colombel E., Gateau P., Barre L., Gruy F., Palermo T. Discussion of agglomeration mechanisms between hydrate particles in water-in-oil emulsions // Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP. – 2009. – Vol. 64. – P. 629–636.
13. 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.
14. 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.
15. Dalmazzone C., Noik C., Clause D. Application of DSC for emulsified system characterization // Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP. – 2009. – Vol. 64. – № 5. – P. 543–555.
16. 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.
17. Delgado-Linares J.G., Majid Ahmad A. A., Sloan E.D., Koh C.A., and A.K. Sum A.K. Model Water-in-Oil Emulsions for Gas Hydrate Studies in Oil Continuous Systems // Energy Fuels. – 2013. – Vol. 27. – № 8. – P. 4564–4573.
18. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Iktisanov V.A. Excess density in oilfield water – crude oil dispersions // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol. 285. – № 2. – P. 795–803.
19. 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.
20. 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.
21. Semenov M.E., Manakov A.Yu., Shitz E.Yu., Stoporov 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.
22. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. – 2-nd ed. – NY: Marcel Dekker, 1978. – 705 p.
23. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. – 3rd edition. – London, New-York: CRC Press, Boca Rator, 2008. – 731 p.
24. Sloan E.D. Hydrate engineering / Ed. by J.B. Bloys. Richardson. – Texas, 2000. – Vol. 21. – 89 p.
25. Sum A.K., Koh C.A., Sloan E.D. A comprehensive view of hydrates in flow assurance: past, present and future // Proc. of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2014). – Beijing, China, 2014.
26. 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.