

ВЛИЯНИЕ БИОПОЛИМЕРОВ НА ИНГИБИРОВАНИЕ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ПЛАСТОВОЙ ВОДЕ

¹Новиков Н.С.*, ²Драчук А.О.

¹Тюменский государственный университет

²Институт криосферы Земли Тюменского научного центра
Сибирского отделения Российской Академии наук

*nikitanns72@gmail.com

В настоящее время в России актуальна проблема образования газовых гидратов на всех стадиях добычи, подготовки и транспорта флюидов. Наиболее распространенным методом предотвращения нежелательного гидратообразования является использование веществ, препятствующих росту газовых гидратов – ингибиторов. В данной работе исследовано влияние экологически чистых биополимеров на скорость образования гидратов природного газа в минерализованной воде. Установлено, что добавление биополимеров снижает степень конверсии воды в гидрат природного газа.

Ключевые слова: газовые гидраты, гидрат природного газа, гидратные пробки, эксплуатация месторождений, транспортировка газа, биополимеры, ингибиторы

INFLUENCE OF BIOPOLYMERS ON THE INHIBITION OF NATURAL GAS HYDRATE FORMATION IN MINERALIZED FORMATION WATER

¹Novikov N.S., ²Drachuk A.O.

¹Tyumen State University

²Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre,
Siberian Branch, Russian Academy Sciences

Currently, the issue of gas hydrate formation remains a pressing challenge in Russia across all stages of hydrocarbon production, processing, and transportation. The most common method to prevent undesirable hydrate formation involves using inhibitors – substances that suppress gas hydrate growth. This study investigates the impact of eco-friendly biopolymers on the rate of natural gas hydrate formation in saline water. It was found that the addition of biopolymers reduces the extent of water conversion into natural gas hydrates.

Keywords: gas hydrates, natural gas hydrate, hydrate plugs, field development, gas transportation, biopolymers, hydrate inhibitors

Введение

Газовые гидраты представляют собой твердые вещества, образуемые из воды и газа при определенных термодинамических условиях, которые могут изменяться в зависимости от месторождения и состава добываемого флюида. По своей структуре они похожи на кристаллы, в которых молекулы воды образуют каркас, а внутри нее располагаются молекулы газа [1].

Газовые гидраты обладают потенциалом нести в себе полезную функцию, например, использования в качестве альтернативного источника энергии, вследствие высокой энергетической плотности (в

одном объеме такого клатрата содержится 164 объемов природного газа в свободном состоянии) [2]. Однако их образование может стать катализатором масштабных проблем в нефтегазовой отрасли. Так, в процессе добычи флюида, гидраты могут образоваться в призабойной зоне пласта (ПЗП) [3], понижая фильтрационно-емкостные свойства пласта. Кроме того, они способны образовывать гидратные пробки по всей длине ствола скважины [4], а также скапливаться в магистральных трубопроводах, что может привести к уменьшению объема транспортируемого флюида или полному прекращению его потока.

В настоящее время в России эксплуатируются, а также вводятся в эксплуатацию месторождения с низкими пластовыми температурами и высокой степенью минерализации пластовых вод, такие как месторождения Восточной Сибири. Это в свою очередь увеличивает вероятность гидратообразования в ПЗП, а также на всем протяжении насосно-компрессорных труб (НКТ), а также в устьевой зоне скважины, и в транспортных трубопроводах [5].

Из применяемых технологий борьбы с газовыми гидратами наиболее широко используется термодинамический ингибитор метанол – вещество смещающее линию трехфазного равновесия вода-гидрат-газ в сторону более низких температур и высоких давлений, тем самым обеспечивая безгидратный режим работы. Однако у метанола есть ряд недостатков, таких как высокая степень токсичности, высокая пожароопасность, возможность выпадения солей при смешивании с сильноминерализованной пластовой водой, а также эффект ускоренного роста гидратов при недостаточной концентрации используемого водно-метанольного раствора [6]. К тому же, в последние годы растут требования к экологичности применяемых технологий [7, 8].

В одной из наших прошлых работ [9] нами было установлено, что биополимеры могут снижать степень конверсии воды в газовый гидрат. Однако эксперименты проводились в мелко-дисперсных замороженных водных системах с использованием метана (99,9 мол. %). В результате выполненных экспериментов было показано, что альгинат натрия и гуаровая камедь снизили степень конверсии с 0,26 для образца без биополимеров до 0,13 и 0,15 соответственно.

Группа Li Wan и др. [10] также занималась этим вопросом и исследовала пять природных полисахаридов – гуммиарабик, альгинат натрия, гуаровая камедь, карбоксиметилхитозан и крахмал – как потенциальные «зелёные» ингибиторы. Их способность подавлять рост гидратов была изучена с использованием реактора высокого давления из нержавеющей стали, газа метана (99,9 мол. %). Эффективность биополимеров сравнивалась с известным промышленным кинетическим ингибитором поливинилпирролидоном. Исследования проводились при температурах от 278 К. В результате было установлено, что все используемые полимеры, кроме крахмала при концентрации 1 %, проявили свои ингибиторные способности.

На основе изученной литературы было установлено, что большинство исследований ингибирующего эффекта биополимеров проводятся при температурах от 278 К и выше, используя чистый метан (99,9 мол. %) с использованием дистиллированной водой. Однако работы, посвященные исследованию этих веществ в условиях околонулевых температур и с высокоминерализованной водой в системе с природным газом, отсутствуют.

Поэтому в данной работе, впервые было исследовано влияние добавок биополимеров (альгината натрия и гуаровой камеди) на степень конверсии воды в гидрат природного газа при околонулевой температуре и наличии минерализованной воды.

Материалы и методы

Для получения водных растворов биополимеров использовалась модельная минерализованная вода на основе хлорида натрия (производство АО «ЛенРеактив», ГОСТ 4233-77), с итоговым значением минерализации 50 гр/л, альгинат натрия (производство Китай) и гуаровая камедь (производство Индия). По стандартным методикам [9] были приготовлены растворы альгината натрия (далее АН) и гуаровой камеди (далее ГК) с концентрациями 0,15 и 1,15 масс. % для обоих веществ.

Для формирования газовых гидратов использовали природный газ, отобранный из газопровода Уренгой-Сургут-Челябинск (таблица 1).

Таблица 1 – Компонентный состав природного газа, используемого в экспериментах

Компонент	Содержание (мол. %)
Метан (CH ₄)	97,349
Этан (C ₂ H ₆)	0,952
Пропан (C ₃ H ₈)	0,150
Изо-бутан (C ₄ H ₁₀)	0,0236
Бутан (C ₄ H ₁₀)	0,0212
Изо-пентан (C ₅ H ₁₂)	0,0048
Пентан (C ₅ H ₁₂)	0,0028
Гексаны (C ₆ H ₁₄)	0,0024
Азот (N ₂)	1,32
Диоксид углерода (CO ₂)	0,141
Кислород (O ₂)	0,014
Гелий (He)	0,0193
Водород (H ₂)	0,0006

Полученный раствор объемом 7 г заливался в реактор высокого давления объемом 57 см³, оборудованный смотровыми окнами. Реакция проводилась при комнатной температуре, затем производилось вакуумировался реактор, и в него под давлением закачивался природный газ до необходимого уровня для начала процесса гидратообразования (6 атм). Затем реактор помещался на магнитную мешалку в термостатируемой воздушной камере Teledor при температуре 273,15 К. После стабилизации давления включалась магнитная мешалка, что привело к резкому падению давления, указывая на начало процесса гидратообразования. Образование гидратов продолжалось на протяжении 10 часов в изохорных условиях при постоянной температуре 273,15 К. Схема установки представлена на рисунке 1.

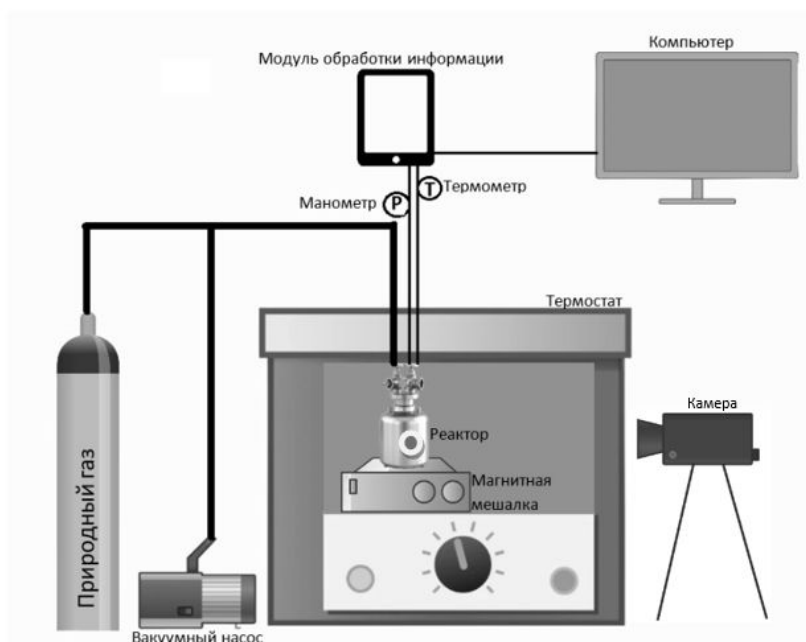


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки

Степень конверсии воды в гидрат (α) рассчитывалась по величине падения давления в реакторе с помощью уравнения состояния Пенга – Робинсона [11]:

$$\alpha = \frac{m_{\text{ПГ}} \times 6 \times \frac{M_B}{M_F}}{m}, \quad (1)$$

где m – масса воды в образце; M_v и M_g – молярные массы воды и газа соответственно, $m_{\text{гг}}$ – масса поглощенного газа.

С целью изучения влияния биополимеров на процесс образования и структуру газовых гидратов природного газа было выполнено визуальное исследование образующихся гидратов. Эксперимент проводился в статических условиях, что позволило изучить индукционный период с последующей фиксации гидратов и их структуру с помощью фотоаппарата с макрообъективом.

Результаты исследования и их обсуждение

В данной работе было изучено влияние добавок биополимеров, таких как альгинат натрия и гуаровая камедь, на процесс образования газовых гидратов природного газа в минерализованной воде при низкой температуре с целью изучения ингибирующего эффекта данных биополимеров. В результате экспериментов были получены данные, приведенные на рисунке 2.

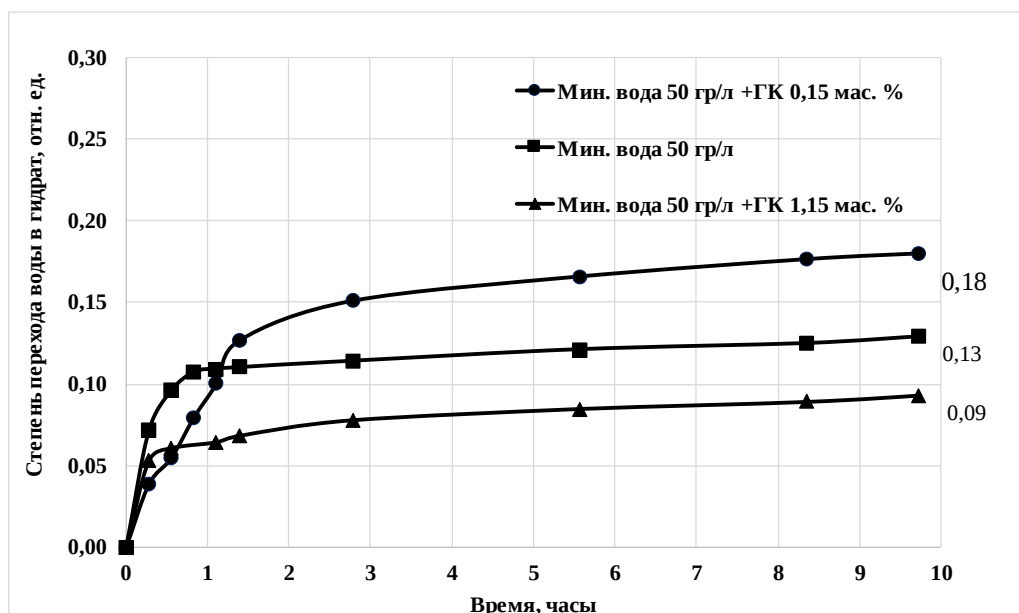


Рисунок 2 – Изменение степени перехода воды в гидрат природного газа в системе с минерализованной водой 50 г/л, с добавками гуаровой камеди 0,15 и 1,15 масс. %, в изохорных условиях при температуре 273,2 К. Начальное давление 6 атм.

Исходя из данных, представленных на графике можно сделать вывод, что добавка гуаровой камеди при концентрации 0,15 масс. % является катализатором гидратообразования. Но в системе с концентрацией биополимера 1,15 масс. % можно увидеть, что степень превращения воды в гидрат снизилась с 0,13 для образца без добавок до значения 0,09, что практически уменьшило количество образующегося гидрата в 1,4 раза. Таким образом, наблюдается неоднозначное влияние добавки на скорость гидратообразования. В литературе имеются данные о двойственном эффекте кинетических ингибиторов [12], который заключается в том, что одно и то же вещество при определенной концентрации играет роль ингибитора, а при другой – катализатора.

По результатам, представленным на рисунке 3 видно, что для образца альгината натрия существует аналогичная связь между скоростью гидратообразования и концентрацией биополимера. Для образца с концентрацией 0,15 масс. % наблюдается повышение скорости образования гидрата, в то время как в образце с концентрацией 1,15 масс. % эффект ингибирования проявляется значительно ярче по сравнению с гуаровой камедью, и степень перехода воды в гидрат снизилась с 0,13 до 0,05, то есть практически в 2,5 раза.

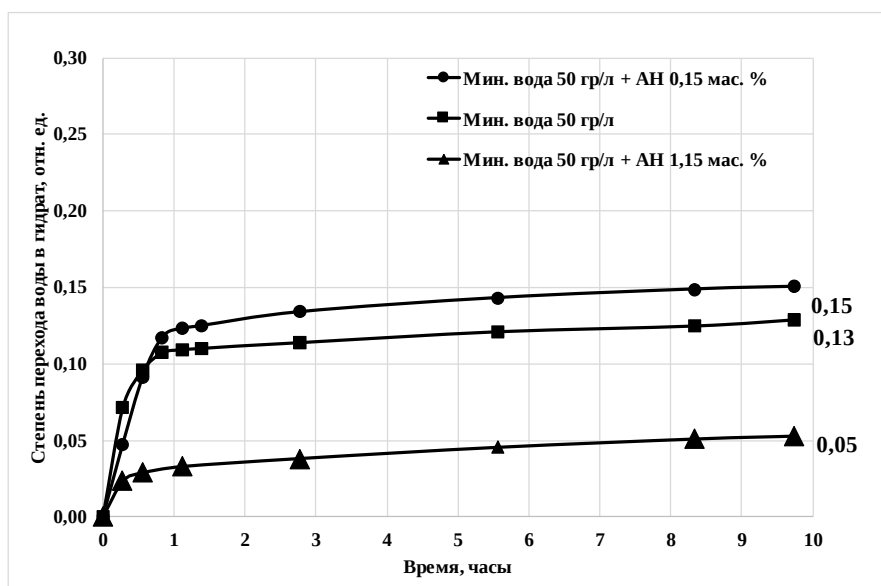


Рисунок 3 – Изменение степени перехода воды в гидрат природного газа в системе с минерализованной водой 50 гр/л, с добавками альгината натрия 0,15 и 1,15 масс. %, в изохорных условиях при температуре 273,2 К. Начальное давление 6 атм.

Для изучения влияния альгината натрия на процесс и структуру образования газовых гидратов природного газа было проведено морфологическое исследование, включающее эксперименты по образованию гидратов в статических условиях с фиксацией индукционного периода и структуры гидратов с помощью фотоаппарата с макрообъективом.

На рисунке 4 приведен начальный момент запуска эксперимента для модельной минерализованной воды с минерализацией 50 гр/л без добавок. Спустя час после начала эксперимента была выполнена фотографическая фиксация. На снимке отчетливо видны образовавшиеся гидратные пленки на межфазной поверхности вода-газ, а также небольшие гидратные образования («островки») на стекле смотрового окна, возникшие в результате конденсации из капель воды.

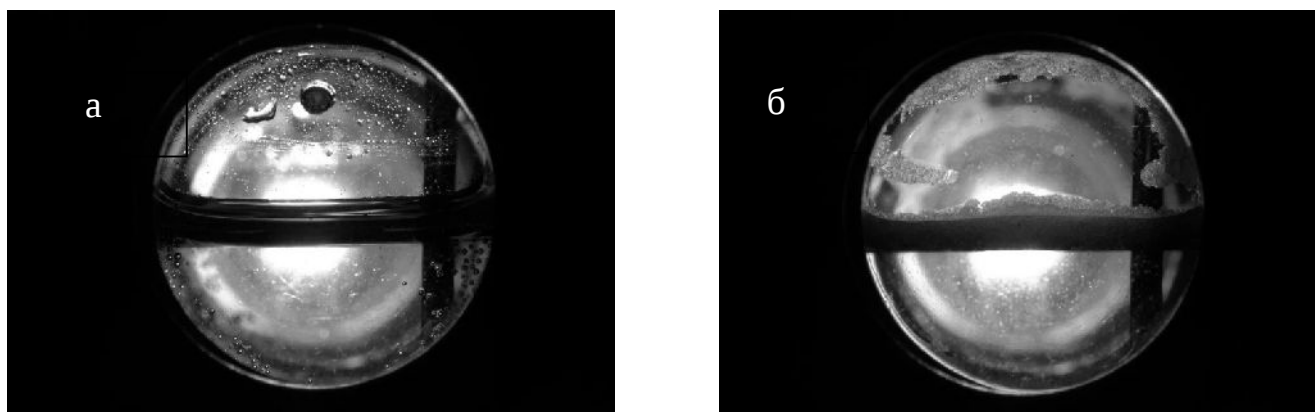


Рисунок 4 – Рост гидрата природного газа в образце минерализованной воды 50 гр/л без добавок биополимеров, а – начальный момент запуска эксперимента, б – фото через час после запуска эксперимента

Затем был проведен эксперимент в тех же условиях с образцом, в который добавлен альгинат натрия с концентрацией 1,15 масс. % (рисунок 5а). Процесс гидратообразования не начался ни через час, ни через сутки, ни даже через полторы сутки после начала эксперимента (рисунок 5б). Это свидетельствует о том, что данная добавка существенно увеличивает индукционный период в статических условиях. Этот факт позволяет рекомендовать данную добавку для использования в зонах скопления пластовой воды, находящейся в статичных условиях.

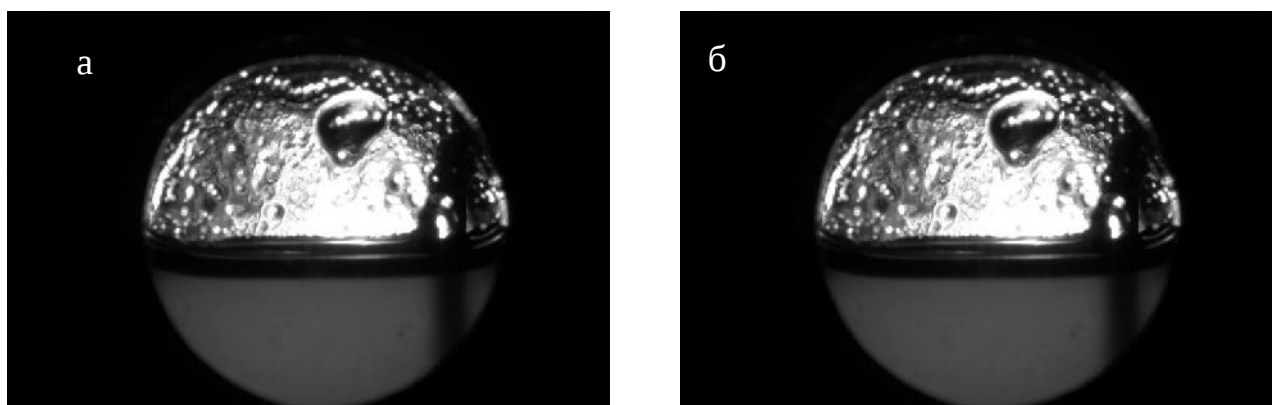


Рисунок 5 – Рост гидрата природного газа в образце минерализованной воды 50 гр/л с добавкой альгината натрия, а – начальный момент запуска эксперимента, б – фото через час после запуска эксперимента

Таким образом, анализ полученных данных позволяет сделать вывод о наличии месторождений с нестандартными условиями эксплуатации, характеризующимися аномально низкими пластовыми температурами и высокой минерализацией пластовых вод, которые могут выноситься вместе с продукцией скважин. Исследования, проведенные на указанных месторождениях, показали образование газовых гидратов практически на всех стадиях добычи, хранения и транспортировки флюидов. В настоящее время для борьбы с ними используется метанол, обладающий высокой токсичностью. В связи с ужесточением экологических норм возникает необходимость поиска и исследования экологически чистых ингибиторов гидратообразования, к которым относятся биополимеры.

Выводы

В данной работе было изучено влияние добавок биополимеров на процесс гидратообразования природного газа в системе с минерализованной водой. Результаты показали, что добавление гуаровой камеди и альгината натрия тормозит процесс гидратообразования. Так за время 600 минут степень конверсии воды в гидрат для образцов с альгинатом натрия (1,15 масс. %) и гуаровой камедью (1,15 масс. %) в растворе минерализованной воде (50 гр/л) составила 0,05 и 0,09 соответственно, что значительно ниже, чем в системе без добавления биополимеров (0,13). Кроме того, визуальное наблюдение за образованием гидратов природного газа показало, что добавка альгината натрия при статичных условияхкратно увеличивает время, необходимое для начала гидратообразования.

Библиография

1. Sloan E.D. Clathrate Hydrates of Natural Gases, third edition // Boca Raton: CRS Press, Taylor & Francis Group. 2008. 761 p.
2. Yao Y., Liu L., Zhou X., Li D., Liang D. Phase Equilibrium of Methane Hydrate in Aqueous Solutions of Clay Stabilizers // Journal of Chemical & Engineering. 2021. V. 66, N 1. P. 598–608.
3. Истомин В.А., Федулов Д.М., Минаков И.И., Квон В.Г., Буракова С.В. Предупреждение гидратообразования в призабойной зоне пласта при высокой минерализации остаточной воды в коллекторе // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». 2013. № 4 (15). С. 15–21.
4. Квон В.Г., Истомин В.А., Крапивин В.Б., Глазова Т.В., Долгаев С.И., Сергеева Д.В., Герасимов Ю.А., Тройникова А.А., Ивченко М.В. Особенности отложения и накопления гидратов в скважинах Чайядинского нефтегазоконденсатного месторождения // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». 2023. № 2 (54). С. 148–155.
5. Нефёдов П.А., Джеджерова А.А., Истомин В.А., Долгаев С.И., Квон В.Г. Особенности кинетики гидратообразования метана в водных растворах электролитов // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». 2014. № 2 (18). С. 83–89.

6. Патент РФ № 2747427. Способ ликвидации гидратных и газогидратных пробок в нефтегазовых скважинах / Терещенко А.В., Болотов В.С., Голубихин А.Ю. Опубл. 05.05.2021.
7. Электронный ресурс: The OSPAR Acquis: Decisions, Recommendations & Agreements. OSPAR commission. <http://www.ospar.org/convention/agreements> (date of the application: 28.04.2022).
8. Kelland M.A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. Boca Raton: CRC Press, 2014. Second Edition. P. 1–454.
9. Драчук А.О., Кибкало А.А., Кривень Д.В., Молокитина Н.С., Новиков Н.С., Плетнева К.А. Влияние биополимеров на образование гидратов метана в дисперсном льду // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2022. Т. 8, № 3 (31). С. 10–22.
10. Wan L., Zhang N. Inhibition effects of polysaccharides for gas hydrate formation in methane–water system // Journal of Molecular Liquids. 2019. V. 292. P. 9.
11. Peng D.-Y., Robinson D. B. A new two-constant equation of state // Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals. 1976. V. 15, N 1, P. 59–64.
12. Nguyen N.N., Nguyen A.V. Recent insights into the anomalous dual nature (both promotion and Inhibition) of chemical additives on gas hydrate formation // Chemical Engineering Journal. 2023. N 475. P. 475.