

DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/35_2022

УДК 522.578.1:543.226

Портнягин А.С., Калачева Л.П., Иванова И.К.

Институт проблем нефти и газа СО РАН - обособленное подразделение ФИЦ ЯНЦ СО РАН, Якутск, Россия, al220282@mail.ru, lpko@mail.ru, iva-izabella@yandex.ru

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИСТЕМАХ «ПЛАСТОВАЯ ВОДА - ПОРИСТАЯ СРЕДА - РАСТВОР ПОЛИМЕРА» ПО ДАННЫМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Представлены результаты исследований термодинамических и кинетических характеристик процессов образования гидратов природного газа в системах «пластовая вода - пористая среда - раствор полимера». В экспериментах использовались коммерчески доступные образцы полимеров: полиакриламид, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы и полиэтиленгликоль. Моделью пластовой воды послужил раствор хлорида кальция с концентрацией 400 г/л, а в качестве пористой среды применялся кварцевый монодисперсный песок. Показано, что раствор хлорида кальция оказывает значительное влияние на процессы образования гидратов природного газа. Установлено, что во всех исследованных системах, кроме моделей, содержащих раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, между величиной степени переохлаждения этих систем и концентрацией раствора хлорида кальция существует прямая зависимость. Расчет кинетических параметров гидратообразования в рассмотренных системах показал, что степень превращения воды в гидрат и скорость гидратообразования значительно снижаются даже при небольших концентрациях хлорида кальция.

Ключевые слова: гидраты природного газа, растворы полимеров, пористая среда, раствор хлорида кальция.

Введение

Для компенсации снижения уровня добычи нефти на месторождениях Восточной Сибири и сохранения годовых объемов экспорта нефтяного сырья в страны Азиатско-Тихоокеанского региона необходимо скорейшее вовлечение в промышленную разработку месторождений нефти Юго-Западной Якутии [Филимонова и др., 2019]. Прогнозируемый коэффициент извлечения нефти (КИН) на этих месторождениях составляет всего 28,7%, что является одним из самых низких КИН среди нефтяных месторождений Российской Федерации [Генеральная схема..., 2011]. Столь низкое значение КИН во многом связано со сложными горно-геологическими условиями залегания нефтяных пластов, такими как: большая доля карбонатных продуктивных коллекторов, низкие пластовые температуры (8-13°C) и давления (кроме Талаканского нефтегазового месторождения), а также высокая минерализация пластовых вод (> 400 г/л) [Сафронов, 2000; Колотушенко, Малинин, Рудаковская 2014]. Следовательно, для продолжительной и эффективной эксплуатации месторождений Юго-Западной Якутии необходимо внедрение методов увеличения

нефтеотдачи (МУН) пласта. Наиболее полно вписывающимися в существующую технологическую схему разработки этих месторождений являются физико-химические МУН, основанные на закачке в продуктивный пласт водорастворимых полимеров [Слюсарев, 2003; Тома и др., 2017]. Лабораторными исследованиями, проведенными в условиях максимально приближенных к пластовым условиям месторождений нефти Юго-Западной Якутии, установлено, что агенты вытеснения, в качестве которых выступали растворы полиакриламида (ПАА), натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) приводят к росту значения КИН до 40-50% [Федорова, Портнягин, 2013]. Однако по мере внедрения МУН с использованием водорастворимых полимеров, поверхностно-активных веществ и их смесей, а также с почти повсеместным применением практики закачки попутного нефтяного газа в пласт, могут повыситься риски отложения гидратов углеводородных газов в продуктивном пласте [Аковецкий, Афанасьев, Иванова, 2021; Медведев и др., 2015]. Низкие температуры пласта, при достаточном уровне пластового давления способствуют образованию газогидратов на месторождениях нефти Юго-Западной Якутии. И хотя в работах [Троицкий и др., 2018; Истомин и др., 2013] показано, что при пластовых условиях Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения ($P_{пл} = 13,2$ МПа; $P_{гор} = 35$ МПа и $t_{пл} = 11^\circ\text{C}$, минерализация пластовых вод = 397 г/дм³) риски гидратообразования при закачке газа сепарации и его взаимодействии с пластовой водой отсутствуют, вероятность появления газогидратов при смешении растворов полимеров с пластовой водой при тех же условиях до сих пор не рассматривалась.

Таким образом, исследование образования гидратов природного газа в растворах ПАА, Na-КМЦ и ПЭГ при термобарических условиях, присущих месторождениям нефти Юго-Западной Якутии, является актуальным и своевременным.

Методы и объекты исследования

Изучение процессов образования газогидратов проводили методом дифференциального термического анализа на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 1.

Объектами исследования являлись гидраты природного газа, полученные в образцах монодисперсного кварцевого песка с размером зерен $0,4 \div 0,3$ мм, который увлажняли пресной водой, растворами полимеров, а также их смесями с раствором хлорида кальция ($M = 400$ г/л), имитирующего пластовую воду. Выбор соли обусловлен тем, что хлорид кальция является основным компонентом в составе пластовых вод месторождений нефти Юго-Западной Якутии [Шиц, Федорова, Портнягин, 2006]. Смеси из исследуемых растворов и модели пластовой воды приготовлены, в соотношениях от 9/1 до 5/5, что соответствовало

концентрации CaCl_2 в смеси равной 40, 80, 120, 160 и 200 г/л. Влажность песка, насыщенного исследуемыми растворами, составляла 15 мас. %.

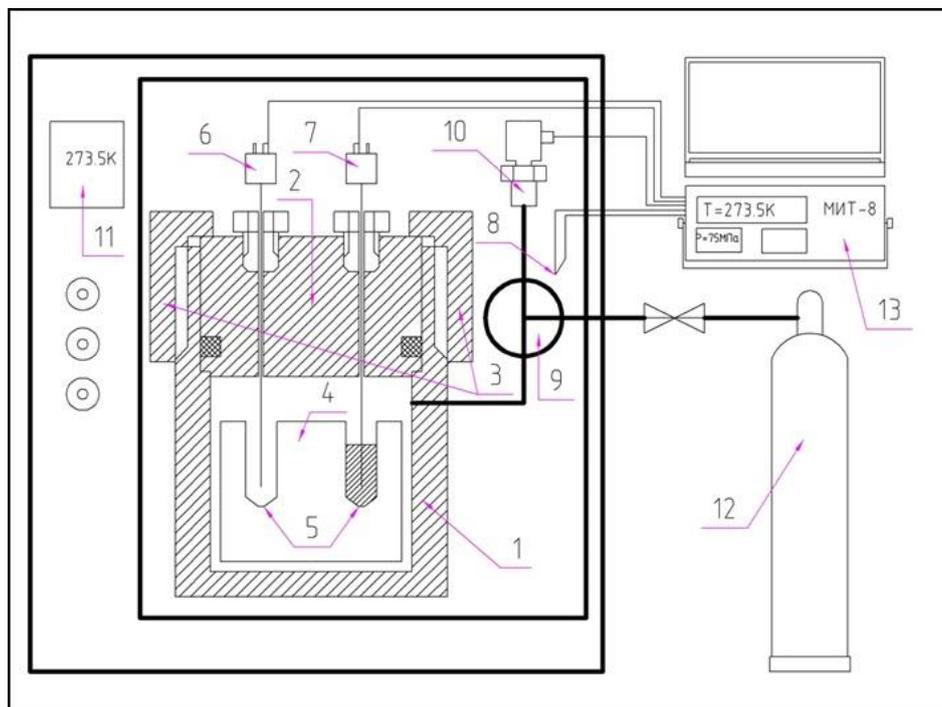


Рис. 1. Схема установки для исследования гидратов методом ДТА

1, 2 и 3 - стакан, крышка и запирающая скоба камеры высокого давления; 4 - измерительная ячейка с интегрированными в нее кюветами (5) из инертного полимера; 6, 7 и 8 - термодатчики КТХА; 9 - заправочный порт; 10 - датчик давления МИДА; 11 - воздушный термостат - инкубатор «MIR - 256» фирмы Sanuo (Япония); 12 - баллон с компримированным природным газом; 13 - прецизионный многоканальный измеритель температуры «МИТ - 8» с подключенным к нему ЭВМ.

В качестве газа-гидратообразователя использовался природный газ Средневилюйского газоконденсатного месторождения. В составе газа преобладает метан (93% мол.).

Методика проведения эксперимента и состав газа-гидратообразователя аналогичны описанным в работе [Kalacheva, Ivanova, Portnyagin, 2021] за исключением начального давления газа в измерительной ячейке при 20°C, которое в данной работе было равно 13 МПа.

Скорости охлаждения системы в процессе гидратообразования и нагрева в процессе диссоциации получаемых гидратов составляли 3 и 4°/час, соответственно.

За точку начала гидратообразования принимали начальную точку снижения давления, происходящего за счет образования газовых гидратов (рис. 2, точка А) в процессе охлаждения измерительной ячейки. За точку, соответствующую равновесным условиям гидратообразования, брали начальную точку увеличения давления в системе за счет диссоциации полученных гидратов (рис. 2, точка В).

Степень переохлаждения системы (ΔT) определяли как разность температур между

точкой начала гидратообразования (А) и точкой (В), соответствующей равновесной температуре этого процесса.

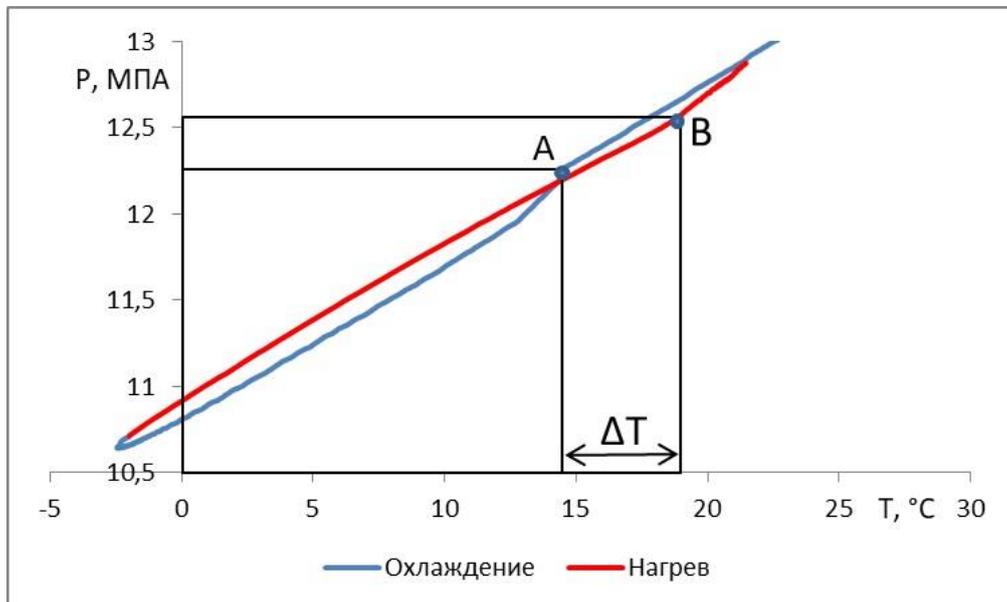


Рис. 2. Типичная диаграмма зависимости давления от температуры, полученная при проведении эксперимента по образованию и диссоциации гидратов природного газа в пористой среде

Количество газа (Δn_g , моль), поглощенного в процессе гидратообразования, рассчитана по формуле [Linga et al., 2012]:

$$\Delta n_g = V_c \left[\left(\frac{P_c}{zRT} \right)_0 - \left(\frac{P_c}{zRT} \right)_t \right],$$

где V_c - свободный объем камеры, м³; P_c - давление газа в камере в данный момент времени, Па; z - коэффициент сжимаемости газа; R - универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T - температура в камере в данный момент времени, К.

Скорость гидратообразования рассчитана как отношение нормированного по воде количества поглощенного газа в процессе гидратообразования к времени, затраченному на этот процесс [Tian et al., 2017].

Степень превращения воды в гидрат (W_h , %) определена по формуле [Linga et al., 2012]:

$$W_h = \frac{\Delta n_g \cdot n \cdot 100\%}{n_w},$$

где Δn_g - количество газа, связавшегося в гидрат, моль; n - гидратное число для гидрата природного газа структуры КС-II $n=5,67$ [Истомин, Якушев, 1992]; n_w - количество воды в начальный момент времени, моль.

Результаты и их обсуждение.

Изучение образования гидратов природного газа в системе «пористая среда – дистиллированная вода / раствор полимера»

Известно, что подавляющее число растворов полимеров являются кинетическими ингибиторами процесса гидратообразования, которые увеличивают степень переохлаждения системы и снижают скорость этого процесса [Perrin, Musa, Steed, 2013; Singh, Suri, 2022]. Представленные в данной работе растворы полимеров также относятся к кинетическим ингибиторам гидратообразования [Wang et al., 2019; Gupta, Sangwai, 2019; Mech, Sangwai, 2016], как отдельно, так и в смесях с другими полимерами, например, с поливинилпирролидоном [Jokandan, Naeiji, Varaminian, 2016]. Известно [Чувиллин и др., 2002], что при формировании газогидратов в пористой среде с пресной водой происходит изменение кинетических параметров процесса (скорости образования гидратов и степени переохлаждения системы), а также смещение равновесных условий гидратообразования в область низких температур и высоких давлений. Следовательно, можно предполагать, что пористая среда будет влиять на термодинамические и кинетические характеристики процессов гидратообразования и в растворах полимеров.

Исследование равновесных условий образования гидратов природного газа Средневиллюйского газоконденсатного месторождения в растворах ПАА, Na-КМЦ и ПЭГ в пористой среде показало, что, по сравнению с дистиллированной водой, в растворах Na-КМЦ равновесные условия смещаются в область низких температур на 0,9-2,9°C (рис. 3). При этом, с ростом концентрации полимера в растворе его ингибирующее действие увеличивается, так максимальным ингибирующим действием обладает раствор Na-КМЦ с концентрацией 7 г/л. В отличие от растворов Na-КМЦ, равновесные условия гидратообразования в пористой среде с растворами ПАА и ПЭГ всех концентраций смещены в область повышенных температур на 0,2-0,9°C, что свидетельствует о слабовыраженных промотирующих свойствах растворов ПАА и ПЭГ по сравнению с дистиллированной водой (см. рис. 3). Следовательно, в пористой среде раствор Na-КМЦ проявляет свойства термодинамического ингибитора, а растворы ПАА и ПЭГ являются промоторами гидратообразования. Однако, выраженной зависимости равновесных условий гидратообразования от концентрации растворов этих полимеров установить не удалось.

Известно, что процесс гидратообразования сопровождается переохлаждением системы, которое необходимо для инициирования зародышеобразования кристаллов гидрата. Под понятием степень переохлаждения системы понимается разность между равновесной температурой гидратообразования и температурой среды, в которой происходит процесс образования гидратов [Запорожец, Шостак, 2014]. В свою очередь, степень переохлаждения

во многом зависит от условий охлаждения системы, состава и свойств газонасыщенных пород [Чувиллин, Гурьева, 2009; Манаков и др., 2017]. Так как во всех экспериментах диапазон изменения температуры, скорость охлаждения, а также характеристики пористой среды одинаковые, поэтому определяющими факторами, влияющими на величину переохлаждения системы, будут являться природа и состав среды гидратообразования.

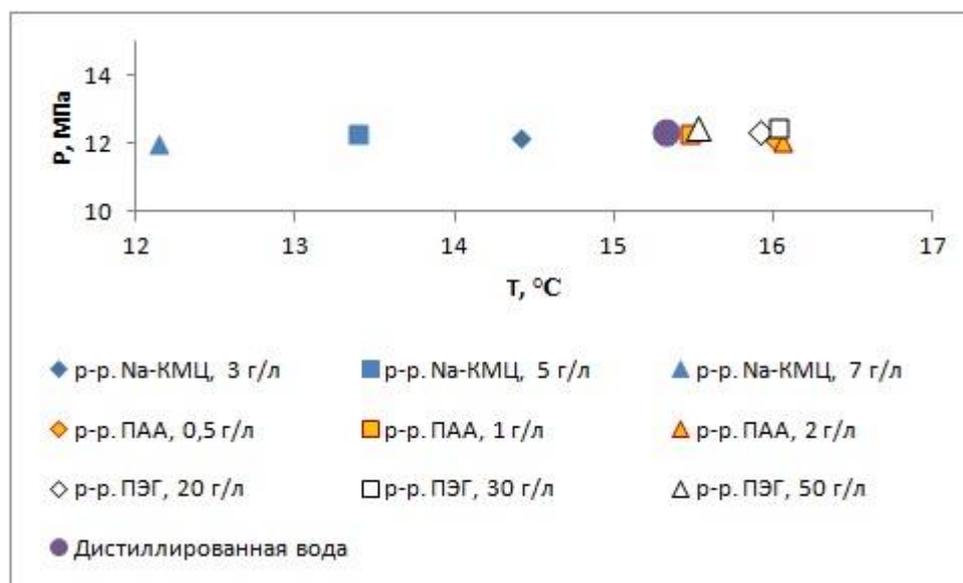


Рис. 3. Равновесные условия образования гидратов природного газа в системе «пористая среда – дистиллированная вода / раствор полимера»

Изучение переохлаждения системы в процессе образования гидратов природного газа в растворах Na-КМЦ, ПАА и ПЭГ в пористой среде показало, что для инициирования гидратообразования в этих системах необходимо приложить меньше энергии, чем в дистиллированной воде (табл. 1). Установлено, что степень переохлаждения системы и скорость образования гидратов в большей степени зависят от природы полимера, чем от его концентрации. Так, если для растворов Na-КМЦ величины переохлаждения несколько ниже этого параметра в дистиллированной воде на 0,34-1,47°C, то для растворов ПАА и ПЭГ величина степени переохлаждения снижается на 4,53-1,94 и 3,43-2,97°C, соответственно. Следует отметить, что с ростом концентрации растворов ПАА и ПЭГ степень переохлаждения увеличивается, тогда, как для растворов Na-КМЦ четкой концентрационной зависимости не наблюдается (см. табл. 1).

Скорость образования гидратов в растворах ПАА и Na-КМЦ в пористой среде с минимальной концентрацией полимера выше скорости этого процесса в дистиллированной воде на 78,6 и 32,9% соответственно, но ниже чем в растворах ПЭГ с концентрацией 30 г/л на 14,8% (см. табл. 1). При этом, с увеличением концентрации полимера в растворе скорость гидратообразования пропорционально снижается и становится меньше скорости образования

гидратов в дистиллированной воде. Если для растворов Na-КМЦ и ПЭГ рост концентрации полимера приводит к снижению скорости гидратообразования на 39,4 и 54,0%, соответственно, то для раствора ПАА эта величина составляет 67,8%.

Таблица 1

**Кинетические параметры образования гидратов природного газа
в системе «пористая среда - дистиллированная вода / растворы ПАА, Na-КМЦ, ПЭГ»**

Полимер	Концентрация полимера, г/л	Степень переохлаждения (ΔT), °C	Скорость ГО нормированная по воде, $\cdot 10^{-4}$ моль/с	Степень превращения воды в гидрат (W_H), %
Дистиллированная вода	0	10,78	0,365	31,44
ПАА	0,5	6,25	0,652	46,89
	1	7,33	0,505	46,08
	2	8,84	0,210	45,73
Na-КМЦ	3	10,16	0,485	13,31
	5	10,44	0,343	11,58
	7	9,31	0,294	10,64
ПЭГ	20	7,35	0,311	6,61
	30	7,65	0,202	6,24
	50	7,81	0,143	5,23

Установлено, что степень превращения воды в гидрат в растворах полимеров в пористой среде также как степень переохлаждения и скорость гидратообразования, во многом зависит от природы полимера и в меньшей степени от его концентрации. Так, наличие ПАА в среде гидратообразования приводит к значительному увеличению степени превращения воды в гидрат на 45,4-49,1% в зависимости от его концентрации (см. табл. 1). Тогда как в растворах Na-КМЦ и ПЭГ этот параметр снижается на 66,2-57,6 и 83,3-79,0% соответственно, по сравнению с дистиллированной водой. Во всех системах с увеличением концентрации раствора полимера степень превращения воды в гидрат уменьшается.

Таким образом, на основе проведенных исследований, можно сделать вывод о том, что в пористой среде растворы Na-КМЦ в диапазоне концентраций от 3 до 7 г/л выступают в роли термодинамических ингибиторов, поскольку смещают равновесные условия гидратообразования по термической шкале в область низких температур. Присутствие Na-КМЦ в среде гидратообразования незначительно влияет на скорость гидратообразования и степень переохлаждения системы, однако приводит к существенному снижению степени превращения воды в гидрат. Растворы ПАА и ПЭГ незначительно смещают равновесные условия гидратообразования в область высоких температур, однако на кинетические характеристики гидратообразования эти полимеры влияют по-разному. Так, в пористой среде при гидратообразовании в растворах ПАА с концентрациями от 0,5 до 2 г/л снижается степень переохлаждения системы, значительно увеличиваются степень превращения воды в

гидрат и скорость гидратообразования, что вкупе указывает на свойства кинетического промотора гидратообразования этого полимера. В растворах ПЭГ (20-50 г/л) наоборот, степень переохлаждения системы снижается, но степень превращения воды в гидрат и скорость гидратообразования уменьшаются. Поэтому, растворы ПЭГ можно отнести к кинетическим ингибиторам.

Таким образом, при гидратообразовании в системах «пористая среда – раствор полимера» раствор ПЭГ проявляет свойства кинетического ингибитора, раствор Na-КМЦ – термодинамического ингибитора, а раствор ПАА – кинетического промотора.

Изучение влияния пластовой воды на процессы гидратообразования природного газа в системе «модельная пластовая вода - пористая среда - раствор полимера»

Эффективность применения метода увеличения нефтеотдачи на основе водорастворимых полимеров во многом зависит от состава и минерализации пластовых вод [Дзубаев и др., 2005]. В высокоминерализованных средах (рассолах), имитирующих пластовую воду, рассматриваемые растворы полимеров ведут себя по-разному. Растворы ПАА снижают, а растворы Na-КМЦ увеличивают свои вязкостные характеристики, тогда как реологические свойства растворов ПЭГ под действием минерализованного раствора не изменяются [Портнягин и др., 2013; Федорова, Портнягин, 2011]. Такое поведение растворов полимеров под действием рассолов происходит вследствие протекания процессов высаливания и всаливания, что может повлиять на кинетические и термодинамические параметры гидратообразования.

Для изучения особенностей процессов образования гидратов природного газа в системах «модельная пластовая вода - пористая среда - раствор полимера» исследованы термодинамические и кинетические параметры этих процессов.

В дальнейших экспериментах использовались растворы с концентрациями полимеров, которые наиболее полно отвечают критериям эффективности агента вытеснения с точки зрения стабильности их реологических и нефтевытесняющих свойств. А именно, раствор ПАА с концентрацией 1 г/л, раствор Na-КМЦ с концентрацией 5 г/л и раствор ПЭГ с концентрацией 30 г/л [Портнягин и др., 2013; Федорова, Портнягин и др., 2011].

Исследование равновесных условий гидратообразования в пористой среде с модельной пластовой водой, в качестве которой выступал раствор CaCl_2 с концентрацией 400 г/л, и его смеси с растворами полимеров показало, что влияние раствора CaCl_2 на равновесные условия гидратообразования проявляется по-разному. В этих системах, как и в случае термодинамических ингибиторов, зарегистрировано смещение равновесных условий гидратообразования в область низких температур. Так, для раствора CaCl_2 с концентрацией

200 г/л в пористой среде величина смещения составляет 2,9°C. Однако установленная величина смещения равновесной температуры значительно уступает термодинамическому эффекту от присутствия CaCl₂ в количестве 190 г/л в системе «метан – раствор CaCl₂» в свободном объеме, который составляет 8,1°C [Aregbe, Sun, Chen, 2019]. В растворах ПАА и Na-КМЦ при минимальном значении концентрации раствора CaCl₂ происходит значительное смещение условий гидратообразования по термической шкале в область высоких температур на 1,27 и 2,28°C, соответственно (рис. 4А, Б, В). Это, можно объяснить процессами высаливания и всаливания полимеров под действием раствора CaCl₂. Так, при взаимодействии ПАА с CaCl₂ образуется нерастворимая соль, в результате чего, вязкость системы уменьшается (процесс высаливания) [Федорова, Портнягин, 2011.]. А в растворе Na-КМЦ может произойти образование растворимых кальциевых солей карбоксиметилцеллюлозы, которое сопровождается увеличением вязкости раствора (процесс всаливания) [Федорова, Портнягин, 2011]. Все эти процессы приводят к уменьшению концентрации CaCl₂ в системе и, соответственно, снижению его ингибирующих свойств. С увеличением концентрации соли в системе влияние процессов высаливания и всаливания полимеров на ингибирующие свойства CaCl₂ снижается, поэтому равновесные условия гидратообразования смещаются в область низких температур как для растворов ПАА, так и для растворов Na-КМЦ. Концентрационной зависимости и значительного смещения равновесных условий гидратообразования при увеличении концентрации CaCl₂ в растворах ПЭГ не выявлено (рис. 4Г).

Изучение степени переохлаждения системы при гидратообразовании в растворах CaCl₂ и его смесях с растворами полимеров показало, что рост концентрации CaCl₂ приводит к повышению степени переохлаждения исследованных систем на 6-8°C (рис. 5).

Следует отметить, что во всех рассмотренных системах, кроме моделей с раствором Na-КМЦ, наблюдается прямая зависимость величины степени переохлаждения от концентрации раствора CaCl₂. Полученные значения ΔT для растворов CaCl₂ согласуются с данными, представленными в работе [Шостак, Запорожец, 2020]. В случае с раствором Na-КМЦ степень переохлаждения системы при минимальных значениях концентрации раствора CaCl₂ снижается относительно исходного раствора полимера и далее увеличивается по мере роста концентрации соли в растворе. Уменьшение степени переохлаждения при малых концентрациях CaCl₂ в растворах Na-КМЦ можно объяснить смещением равновесных условий гидратообразования в этих системах в область высоких температур вследствие процесса всаливания полимера.

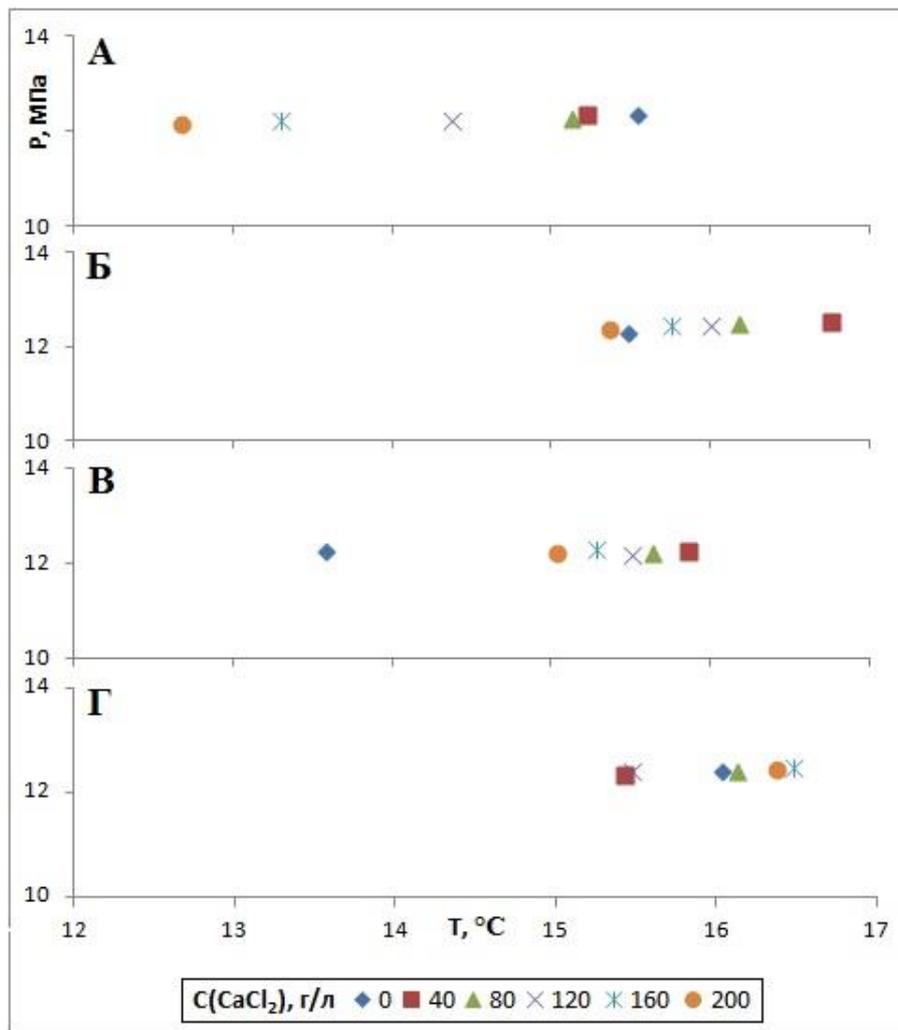


Рис. 4. Равновесные условия образования гидратов природного газа в пористой среде в растворах CaCl_2 различных концентраций (А) и в их смесях с растворами 1 г/л ПАА (Б), 5 г/л Na-КМЦ (В) и 30 г/л ПЭГ (Г)

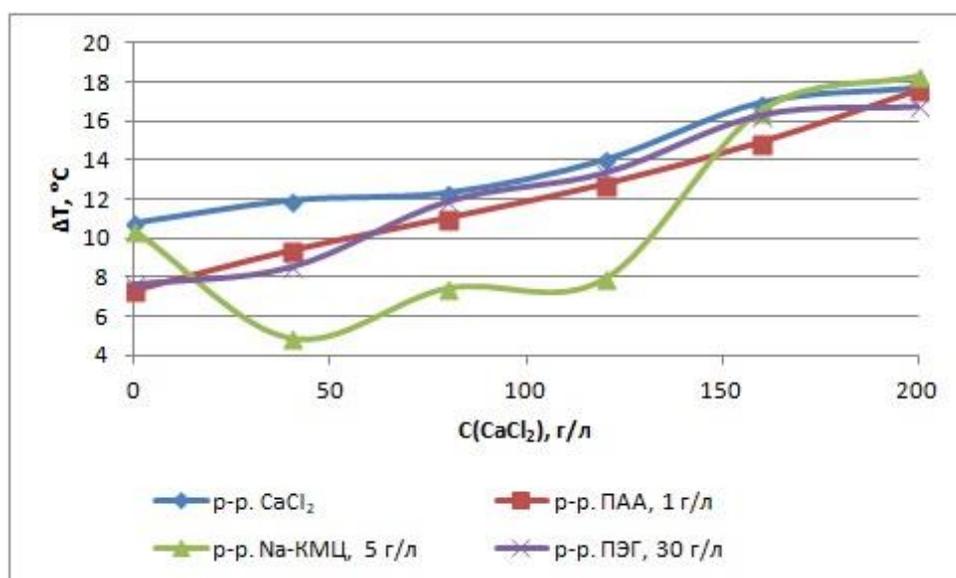


Рис. 5. Зависимость степени переохлаждения от концентрации раствора CaCl_2 при гидратообразовании в системах «раствор CaCl_2 - пористая среда» и «раствор CaCl_2 - раствор полимера - пористая среда»

На рис. 6 и 7 представлены значения скорости гидратообразования и степени превращения воды в гидрат в смесях растворов полимеров с растворами CaCl_2 в пористой среде. Видно, что во всех системах при концентрации соли CaCl_2 40 г/л происходит существенное снижение как скорости гидратообразования (см. рис. 6), так и степени превращения воды в гидрат (рис. 7).

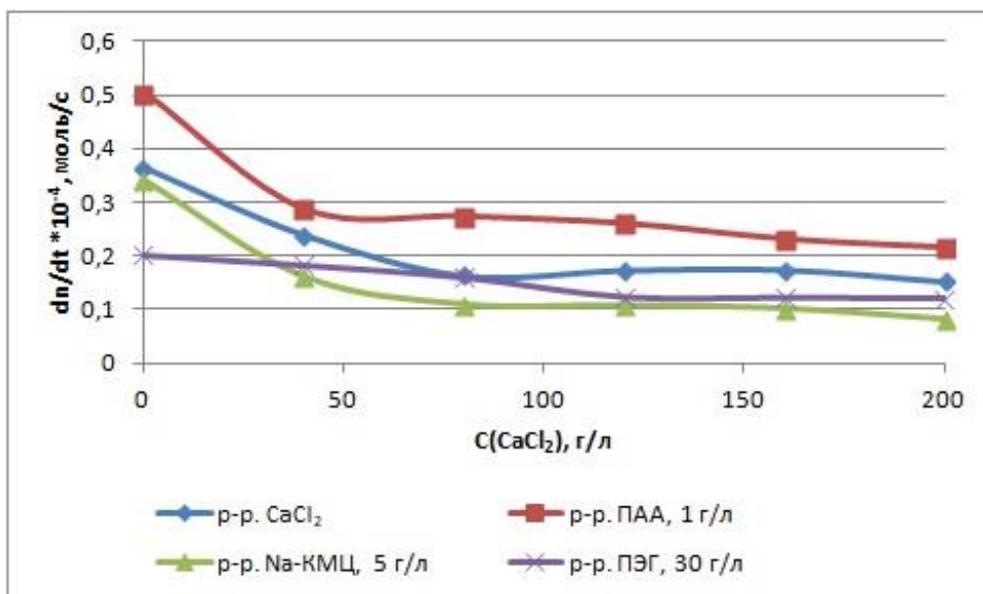


Рис. 6. Графики скорости образования гидратов природного газа в системах «раствор CaCl_2 – пористая среда» и «раствор CaCl_2 – раствор полимера – пористая среда» в зависимости от концентрации CaCl_2

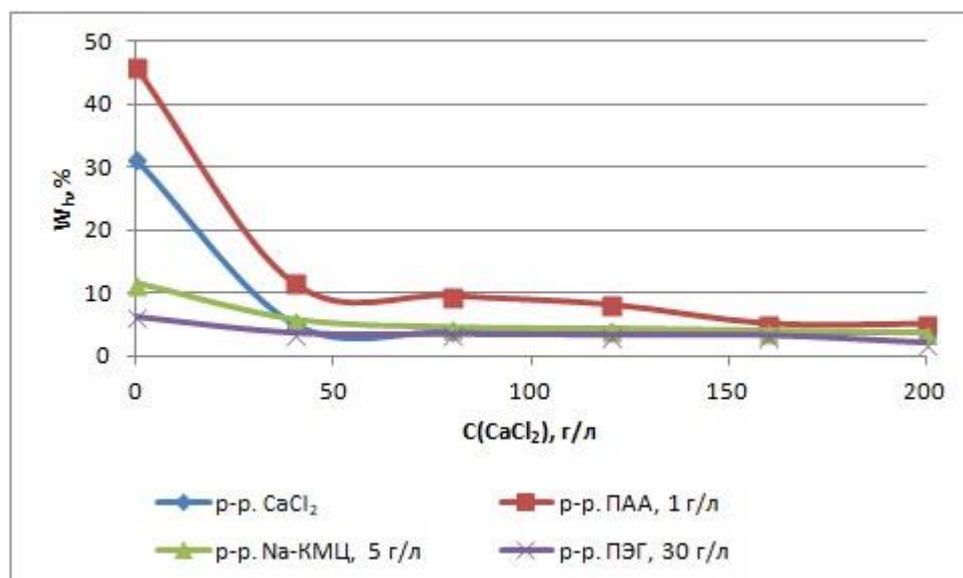


Рис. 7. Графики степени превращения воды в гидрат в системах «раствор CaCl_2 – пористая среда» и «раствор CaCl_2 – раствор полимера – пористая среда» в зависимости от концентрации CaCl_2

В растворах CaCl_2 и его смесях с растворами Na-КМЦ, ПЭГ в пористой среде степень превращения воды в гидрат доходит до минимального значения (5%), и дальнейший рост концентрации CaCl_2 в смеси, не приводит к ее значительному изменению (см. рис. 7). Тогда как, степень превращения воды в гидрат в смеси ПАА с раствором CaCl_2 в пористой среде при концентрации соли равной 40 г/л снижается до 10% и с дальнейшим увеличением ее концентрации в смеси плавно достигает минимального значения 5% при концентрации раствора CaCl_2 160 г/л. Такой ход кривой указывает на несколько меньшее проявление ингибирующего эффекта CaCl_2 в растворах ПАА по сравнению с аналогичным действием в растворах Na-КМЦ и ПЭГ. Вероятно, это связано с деградацией раствора ПАА в присутствии раствора CaCl_2 , в результате чего полимер выпадает в осадок, и при этом высвобождается пресная вода, которая участвует в гидратообразовании.

Таким образом, установлено влияние соли CaCl_2 на термодинамические и кинетические параметры процессов образования гидратов природного газа в системе «пластовая вода – раствор полимера – пористая среда». Показано, что при увеличении концентрации CaCl_2 пластовая вода в пористой среде проявляет свойства термодинамического ингибитора, но ее термодинамическое действие в 2,8 раза меньше, чем термодинамическое действие этой соли в системе «метан-раствор соли» в свободном объеме. Однако при добавлении пластовой воды к растворам ПАА и Na-КМЦ до концентрации соли в смеси 40 г/л равновесные условия гидратообразования значительно смещаются в область высоких температур по сравнению с условиями гидратообразования в исходных растворах полимеров, что свидетельствует о проявлении промотирующих свойств системы «раствор полимера - пластовая вода». Кроме того, в растворах Na-КМЦ небольшие концентрации CaCl_2 существенно снижают переохлаждение системы необходимое для инициирования процесса гидратообразования, что приводит к уменьшению индукционного периода образования гидратов. В остальных случаях в присутствии раствора CaCl_2 в системе происходит увеличение степени переохлаждения с соблюдением концентрационной зависимости. Установлено, что степень превращения воды в гидрат и скорость гидратообразования значительно снижаются даже при небольших концентрациях CaCl_2 в системе.

Выводы

В работе показано, что в пористой среде влияние растворов полимеров на процесс образования гидратов природного газа отличается, чем в свободном объеме. Так, из рассматриваемых растворов полимеров в пористой среде растворы ПЭГ проявляют свойства кинетического ингибитора, растворы Na-КМЦ - термодинамического ингибитора, а растворы ПАА - кинетического промотора.

Установлено, что в пористой среде свойства растворов CaCl_2 как термодинамического ингибитора становятся менее выраженными, а в смеси с растворами полимеров, низкие концентрации соли способствуют смещению равновесных условий гидратообразования по термической шкале в область высоких температур. При этом, раствор CaCl_2 остается эффективным кинетическим ингибитором гидратообразования, значительно снижая скорость и степень превращения воды в гидрат при одновременном увеличении степени переохлаждения системы.

Работа выполнена в рамках бюджетного проекта № 122011100157-5 с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН и гранта №13.ЦКП.21.0016.

Литература

Аковецкий В.Г., Афанасьев А.В., Иванова Л.А. Геоинформационная среда газогидратных залежей в задачах оценки геоэкологических рисков нефтегазового комплекса // Геофизика. - 2021. - № 4. - С. 11-21.

Генеральная схема развития нефтяной отрасли Российской Федерации на период до 2020 года: Приказ Министерства энергетики РФ от 6 июня 2011 года №212 // Министерство Энергетики Российской Федерации. - <https://policy.asiapacificenergy.org/sites/default/files/General%20Scheme%20for%20the%20Development%20of%20Gas%20Industry%20until%202030%20%28RU%29.pdf>

Дзубаев С.К., Утегалиев С.А., Газизов А.Ш., Газизов А.А. Повышение нефтеотдачи пластов, насыщенных высокоминерализованными пластовыми водами // Вестник УдГУ. - 2005. - № 11. - С. 197-210.

Запорожец Е.П., Шостак Н.А. Теоретические аспекты кинетики газовых гидратов // Записки Горного института. - 2014. - Т. 210. - С. 11-20.

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.

Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. - Москва: Недра, 1992. - 236 с.

Колотушенко Л.Д., Малинин А.В., Рудаковская С.Ю. Изучение продуктивных отложений вендского терригенного комплекса на юго-западе Якутии ядерно-магнитными методами // Каротажник. - 2014. - № 2(236). - С. 18-34.

Манаков А.Ю., Пеньков Н.В., Родионова Т.В., Нестеров А.Н., Фесенко Е.Е. Кинетика процессов образования и диссоциации газовых гидратов // Успехи химии. - 2017. - Т. 86. - №9. - С. 845-869. DOI: <https://doi.org/10.1070/RCR4720>

Медведев В.И., Гуцин П.А., Якушев В.С., Семенов А.П. Исследование влияния степени переохлаждения при образовании гидратов метан-пропановой газовой смеси на равновесные условия их разложения // Химия и технология топлив и масел. - 2015. - №5(591). - С. 30-36.

Портнягин А.С., Федорова А.Ф., Шиц Е.Ю., Шилова Ю.Э. Изучение свойств полимерных растворов и эффективности вытеснения ими нефти в специфических условиях месторождений Юго-Западной Якутии // Наука и образование. - 2013. - № 2(70). - С. 46-50.

Сафронов А.Ф. Геология нефти и газа. - Якутск: Якутский филиал Изд-ва СО РАН, 2000. - 166 с.

Слюсарев Н.И. Технология и техника повышения нефтеотдачи пластов // Учебное пособие. - Санкт-Петербург: Изд-во СПГИ, 2003. - 78 с.

Тома А., Саяк Б., Абиров Ж., Мазбаев Е. Полимерное заводнение для увеличения нефтеотдачи на месторождениях легкой и тяжелой нефти // Территория «НЕФТЕГАЗ». - 2017. - № 7(8). - С. 58-67.

Троцкий В.М., Григорьев Б. А., Рассохин С.Г., Соколов А.Ф., Ковалев А.Л., Корчажкина И.Ю., Фомин Е.Л., Мизин А.В., Ваньков В.П. Применение методов физического и математического моделирования для оценки эффективности использования технологии водогазового воздействия на Чайядинском нефтегазоконденсатном месторождении // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». - 2018. - № 5(37). - С. 140-155.

Федорова А.Ф., Портнягин А.С. Особенности взаимодействия высокоминерализованной пластовой воды Иреляхского ГНМ с растворами полимеров // Вода: химия и экология. - 2011. - № 12(42). - С. 94-97.

Федорова А.Ф., Портнягин А.С. Оценка эффективности применения полимерного заводнения на нефтяных месторождениях Юго-Западной Якутии // Технические науки - от теории к практике. - 2013. - № 17(1). - С. 97-101.

Филимонова И.В., Эдер Л.В., Немов В.Ю., Проворная И.В. Прогноз добычи нефти в регионах Восточной Сибири и Республике Саха (Якутия) // Бурение и нефть. - 2019. - № 7(8). - С. 9-19.

Чувиллин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидратов CO₂ в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли. - 2009. - Т. XIII. - № 3. - С. 70-79.

Чувиллин Е.М., Перлова Е.В., Махонина Н.А., Якушев В.С. Фазовые переходы воды в газонасыщенных грунтах // Геология и геофизика. - 2002. - Т. 43. - №7. - С. 685-693.

Шиц Е.Ю., Федорова А.Ф., Портнягин А.С. Экспериментальное определение влияния закачки раствора ППД на коллекторские свойства продуктивных горизонтов Иреляхского ГНМ // Наука и образование. - 2006. - № 1. - С. 44-48.

Шостак Н.А., Запорожец Е.П. Определение эффективности химических реагентов для предупреждения образования и ликвидации газовых гидратов // Журнал неорганической химии. - 2020. - №2. - С. 230-236.

Aregbe A.G., Sun B., Chen L. Methane hydrate dissociation conditions in high-concentration NaCl/KCl/CaCl₂ aqueous solution: experiment and correlation. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019, no. 64(7), pp. 2929-2939. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01173>

Gupta P., Sangwai J.S. Formation and dissociation kinetics of methane hydrate in aqueous oilfield polymer solutions (polyacrylamide, xanthan gum, and guar gum) and their performance evaluation as low-dosage kinetic hydrate inhibitors (LDHI). Energy & Fuels, 2019, no. 33(7), pp. 6335-6349. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01204>

Jokandan E.F., Naeiji P., Varaminian F. The synergism of the binary and ternary solutions of polyethylene glycol, polyacrylamide and Hydroxyethyl cellulose to methane hydrate kinetic inhibitor. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, vol. 29, pp. 15-20.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.12.016>

Kalacheva L.P., Ivanova I.K., Portnyagin A.S. Equilibrium conditions of the natural gas hydrates formation in the pore space of dispersed rocks. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, vol. 666, no. 4, pp. 042062. DOI: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/666/4/042062>

Linga P., Daraboina N., Ripmeester J.A., Englezos P. Enhanced rate of gas hydrate formation in a fixed bed column filled with sand compared to a stirred vessel. Chemical Engineering Science, 2012, vol. 68, pp. 617-623.

Mech D., Sangwai J.S. Effect of molecular weight of polyethylene glycol (PEG), a hydrate inhibitive water-based drilling fluid additive, on the formation and dissociation kinetics of methane hydrate. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, vol. 35, part B, pp. 1441-1452. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.06.020>

Perrin A., Musa O.M., Steed J.W. The chemistry of low dosage clathrate hydrate inhibitors. Chemical society reviews, 2013, no. 42(5), pp. 1996-2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CS35340G>

Singh A., Suri A. Enhanced hydrate inhibition using protein synergists with kinetic hydrate inhibitors. Energy & Fuels, 2022, no. 36(17), pp.10395-10404. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c02027>

Tian Y., Li Y., An H., Ren J., Su J. Kinetics of methane hydrate formation in an aqueous solution with and without kinetic promoter (SDS) by spray reactor. Journal of Chemistry, 2017, vol. 5208915, 5 p. DOI: <https://doi.org/10.1155/2017/5208915>

Wang R., Sun H., Shi X., Xu X., Zhang L., Zhang Z. Fundamental investigation of the effects of modified starch, carboxymethylcellulose sodium, and xanthan gum on hydrate formation under different driving forces. Energies, 2019, no. 12, pp. 20-26. DOI: <https://doi.org/10.3390/en12102026>

Portnyagin A.S., Kalacheva L.P., Ivanova I.K.

Institute of oil and gas problems SB RAS, Yakutsk, Russia, al220282@mail.ru, lpko@mail.ru, ivazabella@yandex.ru

INVESTIGATION OF THE NATURAL GAS HYDRATES FORMATION IN THE SYSTEMS "STRATUM WATER - POROUS MEDIUM - POLYMER SOLUTION" ACCORDING TO THE DATA OF DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS

The article presents the results of studies of thermodynamic and kinetic characteristics of the natural gas hydrates formation in the systems "stratum water - porous medium - polymer solution". Commercially available polymer samples were used in the experiments: polyacrylamide, sodium carboxymethyl cellulose and polyethylene glycol. A solution of calcium chloride with a concentration of 400 g/l served as a model of stratum water, and quartz monodispersed sand was used as a porous medium. It has been established that the calcium chloride solution has a significant effect on the process of the natural gas hydrates formation. It is shown that in all studied systems, except for the models containing the sodium carboxymethyl cellulose solution, the addition of the calcium chloride solution leads to an increase of the supercooling degree of these systems, and there is a direct dependence between the supercooling degree and the concentration of the calcium chloride. The calculation of the kinetic parameters of the hydrate formation in the studied systems showed that the degree of water conversion into hydrate and the rate of hydrate formation are significantly reduced even at low concentrations of calcium chloride.

Keywords: natural gas hydrates, polymer solutions, porous media, calcium chloride solution.

References

Akovetskiy V.G., Afanas'ev A.V., Ivanova L.A. *Geoinformatsionnaya sreda gazogidratnykh zalezhey v zadachakh otsenki geoekologicheskikh riskov neftegazovogo kompleksa* [Geoinformation environment of gas hydrate deposits in the problems of assessing geocological risks of the oil and gas complex]. *Geofizika*, 2021, no. 4, pp. 11-21.

Aregbe A.G., Sun B., Chen L. Methane hydrate dissociation conditions in high-concentration NaCl/KCl/CaCl₂ aqueous solution: experiment and correlation. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, no. 64(7), pp. 2929-2939. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01173>

Chuvilin E.M., Gur'eva O.M. *Ekspperimental'noe izuchenie obrazovaniya gidratov SO₂ v porovom prostranstve promerzayushchikh i merzlykh porod* [Experimental study of the formation of CO₂ hydrates in the pore space of freezing and frozen rocks]. *Kriosfera Zemli*, 2009, vol. XIII, no.3, pp. 70-79.

Chuvilin E.M., Perlova E.V., Makhonina N.A., Yakushev V.S. *Fazovye perekhody vody v gazonasyshchennykh gruntakh* [Phase transitions of water in gas-saturated soils]. *Geologiya i geofizika*, 2002, vol. 43, no.7, pp. 685-693.

Dzubaev S.K., Utegaliev S.A., Gazizov A.Sh., Gazizov A.A. *Povyshenie nefteotdachi plastov, nasyshchennykh vysokomineralizovannymi plastovymi vodami* [Enhanced oil recovery from formations saturated with highly mineralized formation waters]. *Vestnik UdGU*, 2005, no. 11, pp. 197-210.

Fedorova A.F., Portnyagin A.S. *Osobennosti vzaimodeystviya vysokomineralizovannoy plastovoy vody Irelyakhskogo GNM s rastvorami polimerov* [Features of the interaction of highly mineralized formation water of the Irelyakh GOF with polymer solutions]. *Voda: khimiya i ekologiya*, 2011, no. 12(42), pp. 94-97.

Fedorova A.F., Portnyagin A.S. *Otsenka effektivnosti primeneniya polimernogo zavodneniya na neftyanykh mestorozhdeniyakh Yugo-Zapadnoy Yakutii* [Evaluation of the effectiveness of polymer flooding in the oil fields of Southwestern Yakutia]. *Tekhnicheskie nauki - ot teorii k praktike*, 2013, no. 17(1), pp. 97-101.

Filimonova I.V., Eder L.V., Nemov V.Yu., Provornaya I.V. *Prognoz dobychi nefti v regionakh Vostochnoy Sibiri i Respublike Sakha (Yakutiya)* [Forecast of oil production in the

regions of Eastern Siberia and the Republic of Sakha (Yakutia)]. *Burenie i neft'*, 2019, no. 7(8), pp. 9-19.

General'naya skhema razvitiya neftyanoy otrasli Rossiyskoy Federatsii na period do 2020 goda: Prikaz Ministerstva energetiki RF ot 6 iyunya 2011 goda №212 [General scheme for the development of the oil industry of the Russian Federation for the period up to 2020]. Ministerstvo Energetiki Rossiyskoy Federatsii. - <https://policy.asiapacificenergy.org/sites/default/files/General%20Scheme%20for%20the%20Development%20of%20Gas%20Industry%20until%202030%20%28RU%29.pdf>

Gupta P., Sangwai J.S. Formation and dissociation kinetics of methane hydrate in aqueous oilfield polymer solutions (polyacrylamide, xanthan gum, and guar gum) and their performance evaluation as low-dosage kinetic hydrate inhibitors (LDHI). *Energy & Fuels*, 2019, no. 33(7), pp. 6335-6349. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01204>

Istomin V.A., Fedulov D.M., Minakov I.I., Kvon V.G., Burakova S.V. *Preduprezhdenie gidratoobrazovaniya v prizaboynoy zone plasta pri vysokoy mineralizatsii ostatochnoy vody v kollektore* [Prevention of hydrate formation in the bottomhole formation zone with high salinity of residual water in the reservoir]. *Nauchno-tekhnicheskiy sbornik «Vesti gazovoy nauki»* 2013, no. 4(15), pp. 15-21.

Istomin V.A., Yakushev V.S. *Gazovye gidraty v prirodnykh usloviyakh* [Gas hydrates in natural conditions]. Moscow: Nedra, 1992, 236 p.

Jokandan E.F., Naeiji P., Varaminian F. The synergism of the binary and ternary solutions of polyethylene glycol, polyacrylamide and Hydroxyethyl cellulose to methane hydrate kinetic inhibitor. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, vol. 29, pp. 15-20. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.12.016>

Kalacheva L.P., Ivanova I.K., Portnyagin A.S. Equilibrium conditions of the natural gas hydrates formation in the pore space of dispersed rocks. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, vol. 666, no. 4, pp. 042062. DOI: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/666/4/042062>

Kolotushenko L.D., Malinin A.V., Rudakovskaya S.Yu. *Izuchenie produktivnykh otlozheniy vendskogo terrigenogo kompleksa na yugo-zapade Yakutii yaderno-magnitnymi metodami* [Study of Vendian terrigenous productive accumulations in the south-west of Yakutia by nuclear magnetic methods]. *Karotazhnik*, 2014, no. 2(236), pp. 18-34.

Linga P., Daraboina N., Ripmeester J.A., Englezos P. Enhanced rate of gas hydrate formation in a fixed bed column filled with sand compared to a stirred vessel. *Chemical Engineering Science*, 2012, vol. 68, pp. 617-623.

Manakov A.Yu., Pen'kov N.V., Rodionova T.V., Nesterov A.N., Fesenko E.E. *Kinetika protsessov obrazovaniya i dissotsiatsii gazovykh gidratov* [Kinetics of formation and dissociation of gas hydrates]. *Uspekhi khimii*, 2017, vol. 86, no. 9, pp. 845-869. DOI: <https://doi.org/10.1070/RCR4720>

Mech D., Sangwai J.S. Effect of molecular weight of polyethylene glycol (PEG), a hydrate inhibitive water-based drilling fluid additive, on the formation and dissociation kinetics of methane hydrate. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, vol. 35, part B, pp. 1441-1452. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.06.020>

Medvedev V.I., Gushchin P.A., Yakushev V.S., Semenov A.P. *Issledovanie vliyaniya stepeni pereokhlazhdeniya pri obrazovanii gidratov metan-propanovoy gazovoy smesi na ravnovesnye usloviya ikh razlozheniya* [Investigation of the influence of the degree of supercooling during the formation of methane-propane gas mixture hydrates on the equilibrium conditions of their decomposition]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*, 2015, no. 5(591), pp. 30-36.

Perrin A., Musa O.M., Steed J.W. The chemistry of low dosage clathrate hydrate inhibitors. *Chemical society reviews*, 2013, no. 42(5), pp. 1996-2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CS35340G>

Portnyagin A.S., Fedorova A.F., Shits E.Yu., Shilova Yu.E. *Izuchenie svoystv polimernykh rastvorov i effektivnosti vytesneniya imi nefti v spetsificheskikh usloviyakh mestorozhdeniy Yugo-*

Zapadnoy Yakutii [Study of the properties of polymer solutions and the efficiency of oil displacement by them in the specific conditions of the fields of South-Western Yakutia]. Nauka i obrazovanie, 2013, no. 2(70), pp. 46-50.

Safronov A.F. *Geologiya nefi i gaza* [Geology of oil and gas]. Yakutsk: Yakutskiy filial Izd-va SO RAN, 2000, 166 p.

Shits E. Yu., Fedorova A.F., Portnyagin A.S. *Eksperimental'noe opredelenie vliyaniya zakachki rastvora PPD na kollektorskie svoystva produktivnykh gorizontov Irelyakhskogo GNM* [Experimental determination of the effect of injection of the reservoir pressure fluid on the reservoir properties of the productive levels of the Irelyakh GOF]. Nauka i obrazovanie, 2006, no. 1, pp. 44-48.

Shostak N.A., Zaporozhets E.P. *Opredelenie effektivnosti khimicheskikh reagentov dlya preduprezhdeniya obrazovaniya i likvidatsii gazovykh gidratov* [Determination of the effectiveness of chemical reagents to prevent the formation and elimination of gas hydrates]. Zhurnal neorganicheskoy khimii, 2020, no. 2, pp. 230-236.

Singh A., Suri A. Enhanced hydrate inhibition using protein synergists with kinetic hydrate inhibitors. *Energy & Fuels*, 2022, no. 36(17), pp. 10395-10404. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c02027>

Slyusarev N.I. *Tekhnologiya i tekhnika povysheniya nefteotdachi plastov* [Technology and technique of enhanced oil recovery]. Uchebnoe posobie. St. Petersburg: Izd-vo SPGI, 2003, 78 p.

Tian Y., Li Y., An H., Ren J., Su J. Kinetics of methane hydrate formation in an aqueous solution with and without kinetic promoter (SDS) by spray reactor. *Journal of Chemistry*, 2017, vol. 5208915, 5 p. DOI: <https://doi.org/10.1155/2017/5208915>

Toma A., Sayuk B., Abirov Zh., Mazbaev E. *Polimernoe zavodnenie dlya uvelicheniya nefteotdachi na mestorozhdeniyakh legkoy i tyazheloy nefi nefi* [Polymer flooding for enhanced oil recovery in light and heavy oil fields]. Territoriya «NEFTEGAZ», 2017, no. 7(8), pp. 58-67.

Troitskiy V.M., Grigor'ev B.A., Rassokhin S.G., Sokolov A.F., Kovalev A.L., Korchazhkina I.Yu., Fomin E.L., Mizin A.V., Van'kov V.P. *Primenenie metodov fizicheskogo i matematicheskogo modelirovaniya dlya otsenki effektivnosti ispol'zovaniya tekhnologii vodogazovogo vozdeystviya na Chayandinskom neftegazokondensatnom mestorozhdenii* [Application of physical and mathematical modeling methods to assess the effectiveness of the use of water-gas treatment technology at the Chayanda oil and gas condensate field]. Nauchno-tekhnicheskii sbornik «Vesti gazovoy nauki», 2018, no. 5(37), pp. 140-155.

Wang R., Sun H., Shi X., Xu X., Zhang L., Zhang Z. Fundamental investigation of the effects of modified starch, carboxymethylcellulose sodium, and xanthan gum on hydrate formation under different driving forces. *Energies*, 2019, no.12, pp. 20-26. DOI: <https://doi.org/10.3390/en12102026>

Zaporozhets E.P., Shostak N.A. *Teoreticheskie aspekty kinetiki gazovykh gidratov* [Theoretical aspects of the kinetics of gas hydrates]. Zapiski Gornogo instituta, 2014, vol. 210, pp. 11-20.

