

УДК 622.27:550.84

Экспериментальные исследования ингибиторов гидратообразования на основе хлоридов двухвалентных металлов

А.А. Тройникова^{1*}, В.А. Истомин¹, В.Г. Квон¹, С.И. Долгаев¹, М.В. Генкин², С.Н. Игумнов², Т.В. Розарёнова²

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, с.п. Развилковское, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1

² АО «ОХК «УРАЛХИМ», Российская Федерация, 123112, г. Москва, наб. Пресненская, д. 6, стр. 2

* E-mail: A_Troynikova@vniigaz.gazprom.ru

Ключевые слова: ингибитор гидратообразования, электролит, хлорид магния, хлорид кальция, термодинамические параметры, кинетические параметры, методика экспериментальных исследований.

Тезисы. На российских месторождениях в качестве ингибитора гидратообразования зачастую применяется метанол, но авторам статьи представляется целесообразным вернуться к поиску оптимальных с точки зрения технико-экономического обоснования ингибиторов, анализируя при этом как термодинамический, так и кинетический аспекты их действия. Альтернативой метанолу могут стать ингибиторы-электролиты.

С целью определения термодинамических и кинетических параметров ингибитора гидратообразования на основе хлоридов магния и кальция разработаны методики проведения термодинамических и кинетических исследований. Для различных концентраций ингибитора гидратообразования на основе солей – хлоридов магния и кальция – в растворе установлены термодинамические параметры условий гидратообразования и показано, что термодинамические ингибиторы – электролиты – являются также и кинетическими ингибиторами (при одинаковом значении движущей силы).

Необходимость предупреждения процесса гидратообразования в трубопроводах обусловлена рисками возникновения технологических осложнений вследствие отложения газовых гидратов в технологической цепочке. Принципиально образование газовых гидратов возможно в призабойной зоне пласта (для залежей с термобарическим режимом, близким к гидратному), в стволах эксплуатационных и разведочных скважин (особенно при газодинамических исследованиях), при дросселировании на устье эксплуатационных скважин, в системах промыслового сбора газа (шлейфы кустов скважин, коллекторы, внутрипромысловые газопроводы и конденсатопроводы), перед установками подготовки газа при уравнивании давлений различных шлейфов, непосредственно на установках комплексной подготовки газа, на станциях подземного хранения газа.

Основной метод предупреждения образования газовых гидратов – использование антигидратных реагентов (ингибиторов гидратообразования). В качестве ингибиторов гидратообразования и/или гидратоотложения в настоящее время на газовых и газоконденсатных месторождениях применяются реагенты как термодинамического, так и кинетического действия. На месторождениях Российской Федерации сейчас преимущественно используется термодинамический ингибитор метанол (и только на некоторых объектах – этиленгликоль). Тем не менее в шестидесятые-семидесятые годы прошлого века на южных месторождениях применяли в основном концентрированный раствор хлорида кальция, однако с освоением северных месторождений по технологическим соображениям было принято решение заменить его метанолом [1, 2].

При переходе сеноманских залежей месторождений Западной Сибири на позднюю стадию разработки (имеют место водопроявления скважин и «обводнение» шлейфов и коллекторов) удельный расход метанола постепенно возрастает. Поэтому представляется целесообразным поиск оптимальных с технико-экономической точки зрения ингибиторов гидратообразования с учетом как термодинамического, так и кинетического аспектов их действия. По мнению авторов, в настоящее время разумно вернуться к анализу возможности эффективного использования ингибиторов-

электролитов применительно к системам сбора газа месторождений, находящихся на поздней и заключительной стадиях разработки. С этой целью проведены экспериментальные исследования образцов ингибитора гидратообразования, основными компонентами которого являются соли хлоридов кальция и магния, взятые в соотношении, примерно соответствующем составу эвтектики для тройной системы $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Смешанный ингибитор такого состава ранее не предлагался к практическому использованию, и в технической литературе не имеется каких-либо сведений о его термодинамических и кинетических свойствах как антигидратного реагента. Поэтому была поставлена задача экспериментального исследования растворов данного реагента как ингибитора гидратообразования (включая термодинамику и кинетику образования и разложения гидратов, а также коррозионную активность и прочие характеристики).

Хорошо известно, что электролиты являются термодинамическими ингибиторами гидратообразования. Поэтому при планировании экспериментов по изучению термодинамических свойств рассматриваемого состава ингибитора гидратообразования анализировались имеющиеся научные данные об антигидратной активности растворов электролитов. Прежде всего, это данные о равновесных условиях

процесса образования гидрата метана в чистой воде [3, 4]. Далее были изучены данные о сдвиге температурной кривой гидратообразования в присутствии хлорида кальция и хлорида магния различных концентраций [5, 6]. На основании собранных сведений определены оценочные равновесные термобарические параметры кривой гидратообразования в растворах исследуемого ингибитора различной концентрации. Следующим шагом к проведению лабораторных исследований по изучению свойств ингибитора гидратообразования на основе смеси хлоридов магния и кальция стала разработка методики проведения кинетических и термодинамических экспериментов.

Лабораторные исследования проводились на установке для изучения газовых гидратов Sonar (рис. 1). Гидратная камера (реактор) со смотровым окном предназначена для исследования синтеза и разложения газовых гидратов при давлениях до 15 МПа в широком диапазоне температур. Управление процессами в гидратной камере осуществляется контроллерной системой и специализированной компьютерной программой. Погрешность измерений входного потока газа составляет 0,8 % измеряемой величины. Для поддержания заданных барических условий использовалась совокупность управляемых контроллером электромагнитных клапанов, обеспечивающих

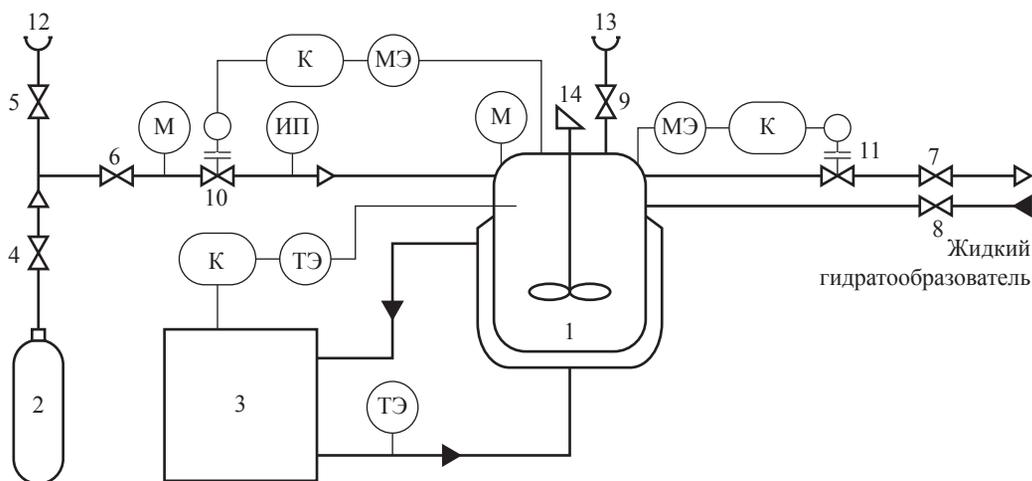


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для изучения кинетики гидратообразования: 1 – гидратная камера высокого давления с рубашкой Sonar фирмы Ptemex; 2 – баллон с гидратообразующим газом; 3 – система регулирования температуры процесса (термостат); 4–9 – запорные вентили; 10, 11 – вентили регулирующие (регуляторы-измерители давления); 12, 13 – выходы в атмосферу; 14 – привод мешалки; ИП – измеритель потока; К – контроллер; М – манометр аналоговый; МЭ – манометр электронный; ТЭ – термометр электронный (термометр сопротивления)

высокую точность регулирования давления за счет подачи газа.

Методика проведения экспериментов по изучению термодинамических условий процесса гидратообразования в присутствии ингибитора на основе солей кальция и магния заключалась в следующем. В гидратную камеру вводились 100 г раствора исследуемого ингибитора заданной концентрации. При постоянном перемешивании происходило насыщение раствора ингибитора газом-гидратообразователем (метаном) в течение суток при температуре 273,15 К и давлении 2,5 МПа. Необходимость насыщения обусловлена стремлением сократить индукционный период, чтобы ускорить последующий синтез гидрата. По истечении суток осуществлялся синтез гидрата при температуре 273,15 К и давлении 10,0 МПа. Эксперимент по синтезу гидрата прекращался, когда общий объем поглощенного на процесс гидратообразования газа составил ~ 3000 мл (образовывалось ~ 15 г гидрата). По окончании синтеза гидрата перекрывался клапан напуска газа, задавалась температура эксперимента по определению равновесного значения давления гидратообразования в растворе ингибитора заданной концентрации, давление P в системе сбрасывалось до значения на 1–2 МПа ниже предполагаемо-

го (предварительно оцененного) равновесного давления.

В результате проведенных исследований получены экспериментальные данные. Так, на рис. 2 показаны сдвиги температуры (ΔT) кривой гидратообразования в растворах ингибитора на основе хлоридов магния и кальция относительно кривой образования гидрата метана в чистой воде. Можно отметить, что $\Delta T \approx 21$ К при концентрации водного ингибитора в растворе 22,9 масс. %, в то время как для достижения подобного эффекта в случае применения метанола потребовались более высокие концентрации.

Получена аналитическая зависимость, на основании которой можно рассчитать ΔT в кельвинах для растворов ингибитора различной концентрации, и определить равновесное значение термобарических параметров для любых концентраций ингибитора в растворе:

$$\Delta T_{\text{ингибитора}} = 5,25709 \cdot 10^{-4}(100 - X)^3 - 0,11535(100 - X)^2 + 7,09404(100 - X) - 81,5872,$$

где X , масс. % – концентрация активных компонентов ингибитора в растворе.

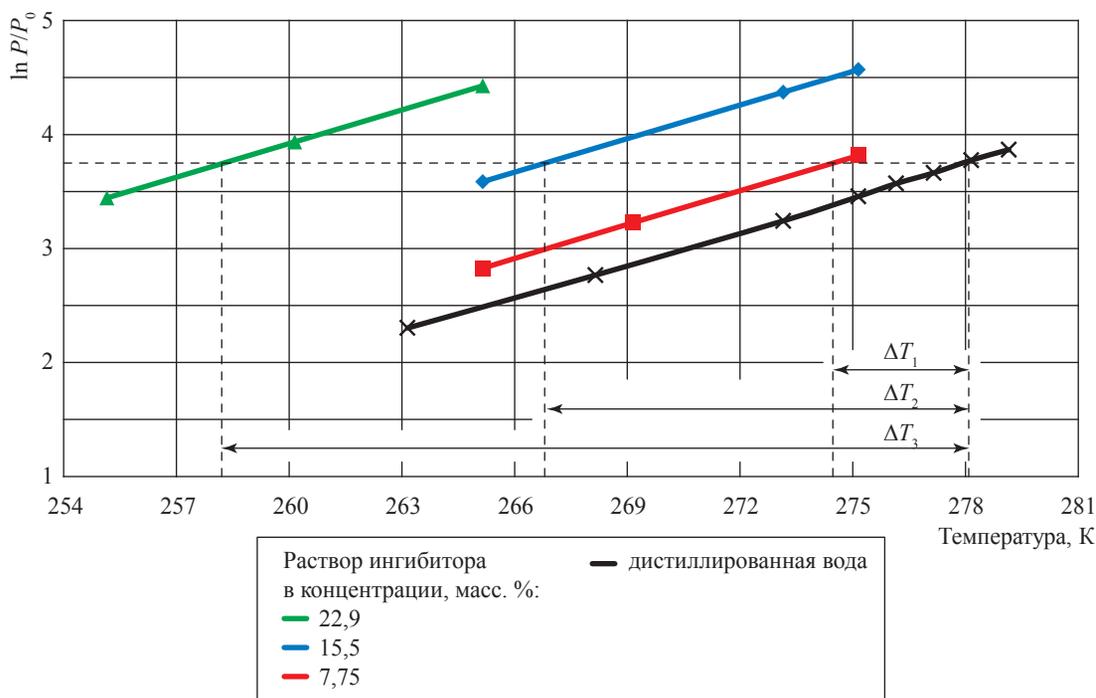


Рис. 2. Равновесные кривые гидрата метана при различной концентрации водного раствора ингибитора на основе хлоридов магния и кальция:
 P_0 – стандартное атмосферное давление (0,101 МПа)

В рамках изучения новых ингибиторов планируется исследовать влияние различных концентраций реагента на скорость процесса гидратообразования. Благодаря наличию в составе экспериментальной установки (см. рис. 1) системы поддержания давления и средств измерений параметров потока возможно проведение кинетических исследований процесса гидратообразования при использовании ингибиторов.

Кинетические исследования отличаются от термодинамических методикой проведения эксперимента. Методика изучения влияния ингибиторов на скорость процесса подразумевает введение в камеру 100 г раствора ингибитора заданной концентрации, после чего камера термостатируется до температуры проведения эксперимента. С целью насыщения метаном водной фазы создается давление газа в камере приблизительно на 0,05 МПа ниже расчетного равновесного давления образования гидрата при температуре эксперимента. Насыщение газом осуществляется при работающей мешалке. Далее задается необходимое давление газогидратообразователя и, после достижения теплового равновесия, проводится эксперимент. После связывания в гидрат $\sim 6 \text{ дм}^3$ газа (в пересчете на стандартные условия) эксперимент прекращается.

Температурные условия проведения кинетических экспериментов варьировались в диапазоне 274,15–280,15 К. Давление газа менялось от 7,0 до 15,2 МПа. Условия проведения экспериментов с растворами-электролитами выбирались исходя из фиксированной движущей силы процесса, которая выбрана как отношение энергий Гиббса при экспериментальных и равновесных условиях [7]. В результате получены кинетические кривые при различных термобарических условиях, отражающие количество связанного метана в процессе гидратообразования с течением времени (рис. 3). Видно, что скорость процесса гидратообразования даже при небольших концентрациях ингибитора в растворе замедляется в несколько раз. Таким образом, исследуемый состав является не только термодинамическим, но и кинетическим ингибитором гидратообразования.

На основании полученных результатов исследований можно сделать качественный вывод о том, что хлориды магния и кальция служат не только термодинамическими, но и ки-

нетическими ингибиторами гидратообразования: при одинаковой движущей силе процесса и увеличении концентрации ингибитора в водном растворе скорость гидратообразования резко уменьшается. Влияние хлоридов магния и кальция на скорость процесса гидратообразования соответствует ранее полученным результатам использования хлорида натрия в качестве ингибитора, которые также подтверждают, что электролиты являются кинетическими ингибиторами гидратообразования [7].

В ходе экспериментов по изучению кинетики гидратообразования в растворах ингибитора на основе хлоридов магния и кальция проводилась фотосъемка образующихся кристаллов газового гидрата метана. Обнаружено, что разноформенные гидратные частицы, полученные в ингибиторе-электролите, совпадают по форме с частицами гидрата, полученного в чистой воде без добавок ингибитора (рис. 4). На основании фотоснимков гидратных частиц можно заключить, что в соляных растворах при большой движущей силе процесса вероятность формирования плотного гидратного конгломерата довольно высока.

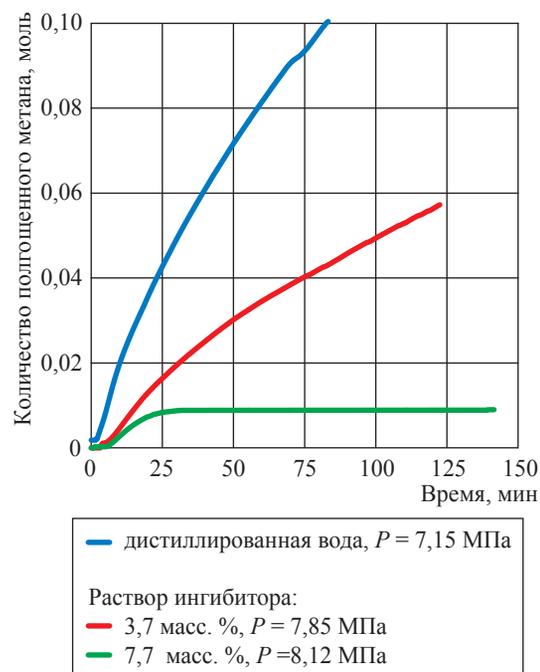


Рис. 3. Кинетические кривые гидратообразования в растворе ингибитора-электролита при $f/f_{\text{равн}} = 2$ и температуре 274,15 К

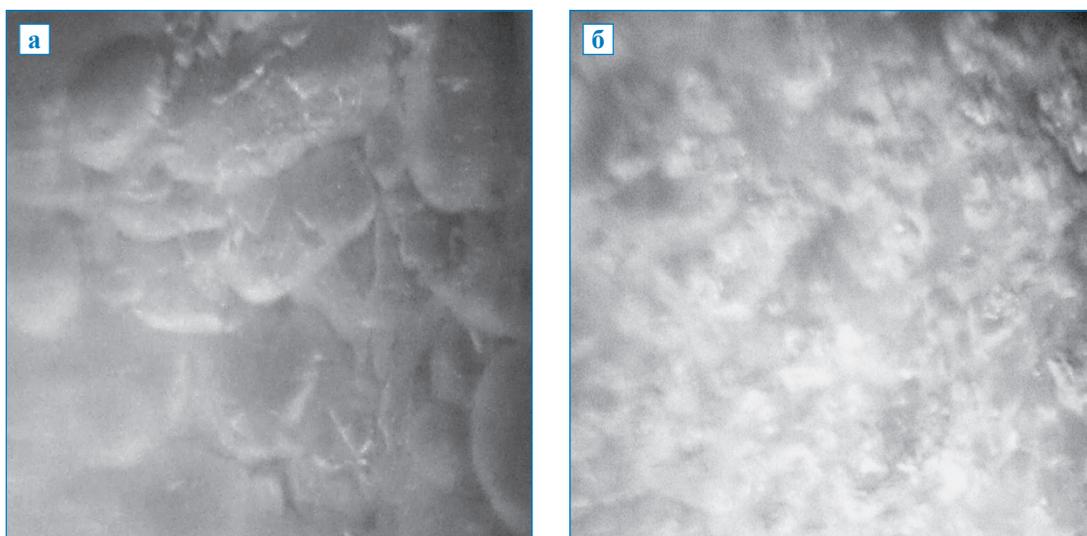


Рис. 4. Гидратные частицы, полученные в процессе образования в растворе хлоридов магния и кальция при концентрации ингибитора 7,7 масс. % и температуре 274,15 К (а) и в дистиллированной воде при 274,15 К (б)

Таким образом, в рамках экспериментов по изучению ингибиторов-электролитов разработаны методики проведения термодинамических и кинетических исследований. Для различных концентраций ингибитора гидратообразования на основе хлоридов магния и кальция в растворе определены термобарические условия гидратообразования и подтверждено, что, будучи термодинамическими ингибиторами, электролиты на осно-

ве хлоридов магния и кальция являются также и кинетическими ингибиторами (при фиксированном значении движущей силы процесса гидратообразования). Использование ингибитора-электролита представляется авторам целесообразным на месторождениях Западной Сибири в качестве альтернативы метанолу, но только после проведения предварительных промысловых испытаний.

Список литературы

1. Хорошилов В.А. Использование растворов хлористого кальция в качестве антигидратных ингибиторов / В.А. Хорошилов, В.И. Самин // Газовая промышленность. – 1964. – № 5.
2. Андрущенко Ф.К. Растворы электролитов как антигидратные ингибиторы / Ф.К. Андрущенко, В.П. Васильченко, В.И. Шагайденко. – Харьков: Вища школа, 1973. – 36 с.
3. Истомин В.А. Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. – М.: Недра, 1992. – 236 с.
4. Gayet P. Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55 MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter / P. Gayet, C. Dicharry, G. Marion et al. // Chemical Engineering Science. – 2005.
5. Kharrat M. Experimental determination of stability conditions of methane hydrate in aqueous calcium chloride solutions using high pressure differential scanning calorimetry / M. Kharrat, D. Dalmazzone // J. Chem. Thermodyn. – 2003. – № 35. – P. 1489–1505.
6. Kang S.P. Phase equilibria of methane and carbon dioxide hydrates in the aqueous $MgCl_2$ solutions / S.P. Kang, M.K. Chun, H. Lee // Fluid Phase Equilib. – 1998. – № 147. – P. 229–238.
7. Нефёдов П.А. Особенности кинетики гидратообразования метана в водных растворах электролитов / П.А. Нефёдов, А.А. Джеджерова, В.А. Истомин и др. // Вести газовой науки: Проблемы эксплуатации газовых, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 83–89.

Experimental research of hydrate inhibitors containing chlorides of bivalent metals

A.A. Troynikova^{1*}, V.A. Istomin¹, V.G. Kvon¹, S.I. Dolgayev¹, M.V. Genkin², S.N. Igumnov²,
T.V. Rozarenova²

¹ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Est. 15, Proyektiruemyy proezd # 5537, Razvilka village, Leninskiy district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

² URALCHEM JSC, Bld. 6, Est. 2, Presnenskaya naberezhnaya, Moscow, 123112, Russian Federation

* E-mail: A_Troynikova@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. The most common hydrate inhibitor in Russian field hydrocarbon production is methanol. Nevertheless, it seems reasonable to renew feasibility search of optimal inhibitors studying both their thermodynamic and kinetic behavior. Electrolytic inhibitors could be competitors for methanol.

In order to determine thermodynamic and kinetic parameters of hydrate inhibitors being aqueous solutions of magnesium and calcium chlorides some corresponding test procedures were developed. Thermobaric conditions of hydrate generation were ascertained in respect to various magnesium and calcium chlorides concentrations in the inhibitor solution. It is shown that such thermodynamic inhibitors as electrolytes could also be the kinetic ones in case of driver force values equality.

Keywords: hydrate inhibitor, electrolyte, magnesium chloride, calcium chloride, thermodynamic parameters, kinetic parameters, test procedure.

References

1. KHOROSHILOV, V.A. and V.I. SAMIN. Application of calcium chloride solutions as anti-hydrate inhibitors [Ispolzovaniye rastvorov khloridistogo kaltsiya v kachestve antigidratnykh ingibitorov]. *Gazovaya promyshlennost'*. 1964, no. 5. ISSN 0016-5581. (Russ.).
2. ANDRYUSHCHENKO, F.K., V.P. VASILCHENKO and V.I. SHAGAYDENKO. *Electrolyte solutions as anti-hydrate inhibitors* [Rasvory elektrolitov kak antigidratnyye ingibitory]. Kharkov: Vishcha shkola, 1973. (Russ.).
3. ISTOMIN, V.A. and V.S. YAKUSHEV. *Gas hydrates in natural environment* [Gazovyye hidraty v prirodnykh usloviyakh]. Moscow: Nedra, 1992. (Russ.).
4. GAYET, P., C. DICHARRY, G. MARION et al. Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55 MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter. *Chemical Engineering Science*. 2005. ISSN 0009-2509.
5. KHARRAT, M. and D. DALMAZZONE. Experimental determination of stability conditions of methane hydrate in aqueous calcium chloride solutions using high pressure differential scanning calorimetry. *J. Chem. Thermodyn.* 2003, no. 35, pp. 1489–1505. ISSN 0021-9614.
6. KANG, S.P., M.K. CHUN, H. LEE. Phase equilibria of methane and carbon dioxide hydrates in the aqueous MgCl₂ solutions. *Fluid Phase Equilib.* 1998, no. 147, pp. 229–238. ISSN 0378-3812.
7. NEFEDOV, P.A., A.A. DZHEDZHEROVA, V.A. ISTOMIN et al. Peculiar features of methane hydrating kinetics in water solutions of electrolytes [Osobennosti kinetiki gidratoobrazovaniya metana v vodnykh rastvorakh elektrolitov]. *Vesti gazovoy nauki: Actual problems of research of stratal hydrocarbon systems*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014, no. 2(18), pp. 83–89. ISSN 2306-8949. (Russ.).