

# РАЦИОНАЛЬНОЕ НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЕ

## ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ В ПРОДУКТИВНОМ ПЛАСТЕ. ТЕРМОБАРИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ И МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОДЫ

**В.П. Малюков, А.В. Смирнов**

Кафедра нефтепромысловой геологии,  
горного и нефтегазового дела  
Инженерный факультет  
Российский университет дружбы народов  
*ул. Орджоникидзе, 3, Москва, Россия, 115419*

Проанализированы термобарические условия гидратообразования в продуктивных пластах в процессе разработки нефтегазоконденсатных месторождений Западной и Восточной Сибири при различной минерализации пластовой воды.

**Ключевые слова:** газовые гидраты, нефтегазоконденсатные месторождения, термобарические условия, минерализация пластовой воды, гидратообразование.

Газовые гидраты представляют собой кристаллические соединения, состоящие из клатратного каркаса, образованного молекулами воды, и молекул газа, располагающихся в полостях каркаса. Газогидраты — это простейшие твердые клатратные соединения молекул воды и газа, стабильно существующие при определенных давлениях и температурах. Гидраты метана со структурой I проявляют необычную устойчивость при условиях, лежащих за пределами области термодинамической стабильности. Это явление известно как эффект самоконсервации. Масштабы эффекта самоконсервации и сам эффект его появления зависят от природы гостевых молекул газа. Этот эффект связан с различным характером взаимодействий молекул газа с молекулами воды.

Природные газогидраты — это залежи в недрах Земли (и других планет). Скопления природных газогидратов распространены как на суше, так и в акваториях Мирового океана. Потенциальные ресурсы газа в гидратном состоянии, по разным оценкам, достигают  $15 \cdot 10^{15}$  м<sup>3</sup>. Для образования и стабильного су-

существования газогидратов необходимы четыре условия одновременно: наличие газа, воды, высокого давления и низкой температуры. В то же время газогидраты хорошо известны в науке и в промышленности как молекулярные соединения воды и газа, скопления которых серьезно осложняют технологии добычи и транспорта газа.

В 1966 г. в журнале «Газовая промышленность» был опубликован доклад Ю.Ф. Макогона с результатами исследований, которые убедительно показали возможность образования гидратов в пористых средах и формирования крупных залежей газогидратов.

Важнейшую роль в кинетике и морфологии гидратов играет энергия водородной связи между молекулами воды в структуре гидрата, в основе которой находится электростатическое притяжение.

Структурная память воды — это важнейший параметр кинетики образования гидрата. Экспериментальные исследования условий образования и разложения газогидратов в условиях статики показали, что структурная память воды существует. Исследователям данной проблемы хорошо известно о наличии значительного разброса температур начала гидратообразования. Для одного и того же газа, при одном и том же давлении и при постоянном составе воды начало образования гидратов часто происходит при различной температуре.

Процессы образования и разложения газогидратов имеют ряд малоизученных, но важных особенностей. Например, скорость накопления гидратов зависит от интенсивности воздействия силовых полей. Статическое магнитное поле резко увеличивает скорость роста кристаллов [1].

Промышленная разработка продуктивных горизонтов нетрадиционных для российской газовой промышленности месторождений Западной и Восточной Сибири будет осуществляться при термобарических условиях, благоприятных для образования газовых гидратов. Примером может служить Чаяндинское нефтегазоконденсатное месторождение (НГКМ), Соболох-Неджелинское газоконденсатное (ГКМ), Тас-Юряхское НГКМ, Верхневилучанское и Среднетюнгское НГКМ и др.

Исследование термобарической области метастабильного (безгидратного) состояния, имеющего свои особенности, возникающие в зависимости от термической истории его формирования, позволяет управлять процессами предшествующими началу гидратообразования.

Исследование метастабильного состояния гидратообразующих систем «вода (лёд) — углеводороды алканового ряда» и измерение индукционного периода, предшествующего началу процесса макроскопического образования гидрата [5], проводилась на прецизионном экспериментальном комплексе (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»).

Фундаментальное различие механизма начала образования гидрата и его разложения характеризуется тем, что сопряженные газовая и жидкая фазы не упорядочены на молекулярном уровне, а кристаллы гидрата упорядочены по своей

природе. Энтропия способствует преобладанию разупорядочения над упорядочением, так что начало образования гидрата может задерживаться на достаточно длительный период, называемый индукционным (наоборот, разложение гидрата, ведущее к росту энтропии, начинается относительно быстро).

В течение индукционного периода разупорядоченные газ и жидкая вода начинают перестраиваться в упорядоченную гидратную кристаллическую структуру, так как условия по температуре и давлению соответствуют термобарическим условиям стабильности гидрата. Однако при этом гидрат не образуется вследствие метастабильности и система не равновесна.

Индукционный период включает время, необходимое для формирования зародышей кристалла, которые невидимы. Несмотря на то, что в индукционном периоде наибольшую часть составляет этап зарождения, необходимость измерения времени роста до момента, когда гидрат впервые выявлен, вносит существенную неопределенность в результаты исследования традиционными методами. Прецизионные методы адиабатической калориметрии позволяют измерять не только основные термодинамические параметры системы, но и их производные, объективно с большой точностью определить момент начала роста гидрата.

При температуре выше 0 °С метастабильное состояние системы «вода — углеводородный компонент» обусловлено метастабильностью воды, находящейся под давлением углеводородов. Основная тенденция метастабильности, возникающая в результате давления углеводородных компонентов, предваряет процесс образования гидрата из воды и углеводородов.

Начало образования гидрата может задерживаться на индукционный период. Различный характер процессов гидратообразования связан с различным состоянием воды: *свежая* — вода, впервые закаченная в пористую среду либо полученная перегревом водонасыщенной системы выше температуры плавления гидрата или льда на 20 °С и более; *таяя* — вода, полученная в результате плавления льда; *вода расплавленного гидрата* — вода, полученная в результате плавления гидрата, с последующим отбором газа.

Особенности каждого метастабильного состояния обусловлены термической историей его формирования (состоянием воды и значениями термобарических параметров в системе). Эти особенности проявляются в различных тенденциях эволюции неравновесного состояния (воды — углеводороды) в процессе его релаксации в равновесное состояние (гидрат или лёд).

На рис. 1 представлены результаты исследования гидратообразующих систем *свежая* вода — метан и *вода расплавленного гидрата* — метан в режиме охлаждения. Превалирует тенденция, предваряющая переход метастабильного состояния «вода — метан» в систему «гидрат — переохлажденная вода», а не в лед.

Кинетика процесса фазового перехода в значительной степени предопределяется термической историей воды, из которой формируется искомая фаза (гидрат, лёд).

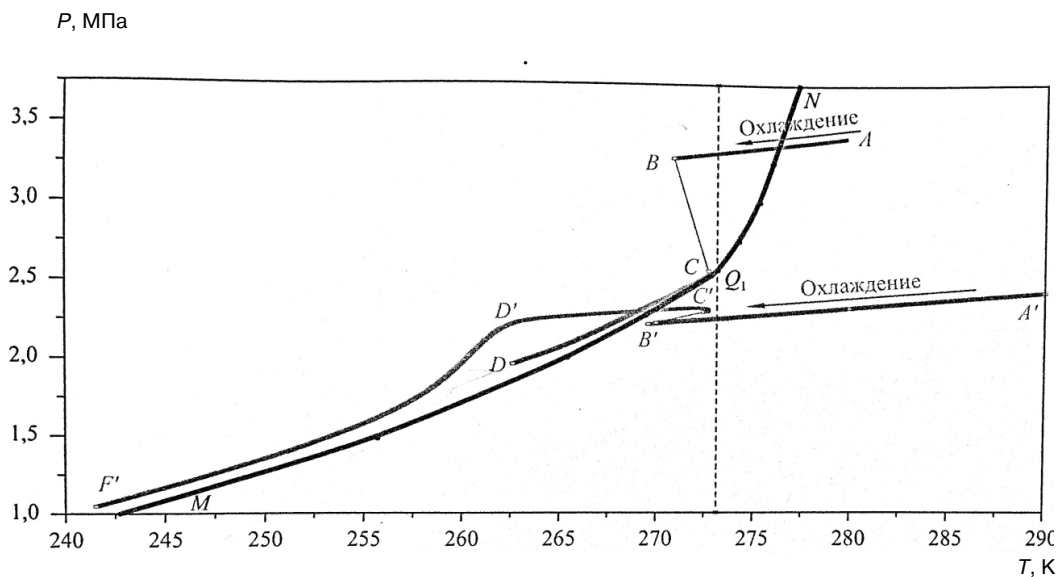


Рис. 1. Образование гидрата метана из свежей воды (A' B' C' D' F') и воды расплавленного гидрата (A, B, C, D)

**Термодинамические условия, минерализация воды в коллекторе и гидратообразование.** На месторождениях Южной Якутии и других возможно гидратообразование в призабойной зоне пласта (ПЗП) из-за anomalно низких пластовых температур. В процессе образования гидратов режим по давлению устанавливается быстро, а температурный режим устанавливается за более длительное время, поскольку имеет место теплообмен флюидов со скелетом (коллектором) и вмещающими флюидами. Для коллекторов газоконденсатных месторождений Южной Якутии характерное время установления стационарного термобарического режима составляет несколько часов [3; 4].

При повышенных значениях депрессии ускоряется процесс реального гидратообразования в рассматриваемой зоне продуктивного пласта. Положительным моментом при рассмотрении процесса гидратообразования является положение, когда исходный термобарический режим залежи достаточно близок к гидратному.

По изменению температуры и давления в зоне гидратообразования газа конкретного состава определяются параметры зоны гидратообразования при одномерной плоскорадиальной модели фильтрации газа. Процесс «тампонирования» гидратами зоны гидратообразования вокруг скважины первоначально идет медленно, а затем постепенно самоускоряется при соответствующей репрессии на пласт и достижении величины гидратонасыщенности порового пространства в зоне на уровне 40—60% дебит скважины начинает резко падать.

Для надсеноманских (туронских) залежей Западной Сибири характерна высокая начальная влагонасыщенность пород коллектора.

При увеличении депрессии на пласт система может войти в область гидратообразования.

Для слабоминерализованной остаточной влаги в коллекторе полностью сохраняется *безгидратная депрессия* и *безгидратный дебит* скважины. Эта ситуация характерна надсеноманских залежей Западной Сибири с небольшой минерализацией пластовых и остаточных вод (на уровне 15—20 г/л). Для туронских залежей Южно-Русского месторождения пластовая температура составляет 17,0—17,5 °С при пластовом давлении 9,7 МПа, что только на 2 °С выше условий гидратообразования, поэтому даже небольшая депрессия на пласт приводит к гидратообразованию в призабойной зоне. При этом зону гидратообразования определяют без учета минерализации остаточной воды (из-за постепенного опреснения остаточной воды в ПЗП).

Для случая сильноминерализованной влаги в коллекторе ПЗП сохраняются *безгидратная депрессия* и *безгидратный дебит* скважины и добавляется *безгидратное время*, поскольку до начала гидратообразования должен пройти процесс разбавления порового минерализованного раствора. Для условий месторождений Южной Якутии безгидратное время может составлять от нескольких недель до нескольких месяцев в зависимости от депрессии на пласт, дебита скважины и начальной минерализации остаточной воды в коллекторе ПЗП.

При термобарических условиях в продуктивных горизонтах, характерных для месторождений Южной Якутии, при наличии высокой минерализации остаточной влаги процесс гидратообразования в ПЗП возможен только по механизму конденсации паров воды из газа непосредственно в гидратную фазу (с отложением гидратов в поровом пространстве коллектора в окрестности забоя скважины). При значении пластовой температуры 15 °С, пластовом давлении 13,2 МПа, составе пластового газа, характерном для ботуобинских горизонтов месторождений Южной Якутии; исходной минерализации воды в пласте 250 г/л, гидраты в призабойной зоне появляются при снижении давления до 12,05 МПа и температуре 11,5 °С, т.е. при депрессиях на пласт более 1,2 МПа.

Для термобарических пластовых условий месторождений Южной Якутии (давление 10—15 МПа, температура 10—20 °С) при высокой минерализации остаточной влаги (вплоть до рассолов, находящихся в равновесии с твердой солью в порах коллектора) устанавливаются стационарное распределение ее минерализация в ПЗП: от начального максимального значения (вдали от скважины) до некоторого минимального значения на выходе в ствол скважины [3; 4].

**Влияние минерализации воды в коллекторе на гидратообразование.** Большое значение имеет разработка технологических способов и приемов по управлению динамикой гидратоотложения в зоне продуктивного пласта для водоизоляции.

Вне зависимости от типа рассматриваемых солей изменение условий гидратообразования в минерализованном растворе по отношению к гидратообразованию в пресной воде в основном определяется только активностью воды в растворах электролитов (рассчитанный при атмосферном давлении). Для типичных составов пластовых вод расчет активности возможно проводить по классическому правилу А.Б. Здановского.

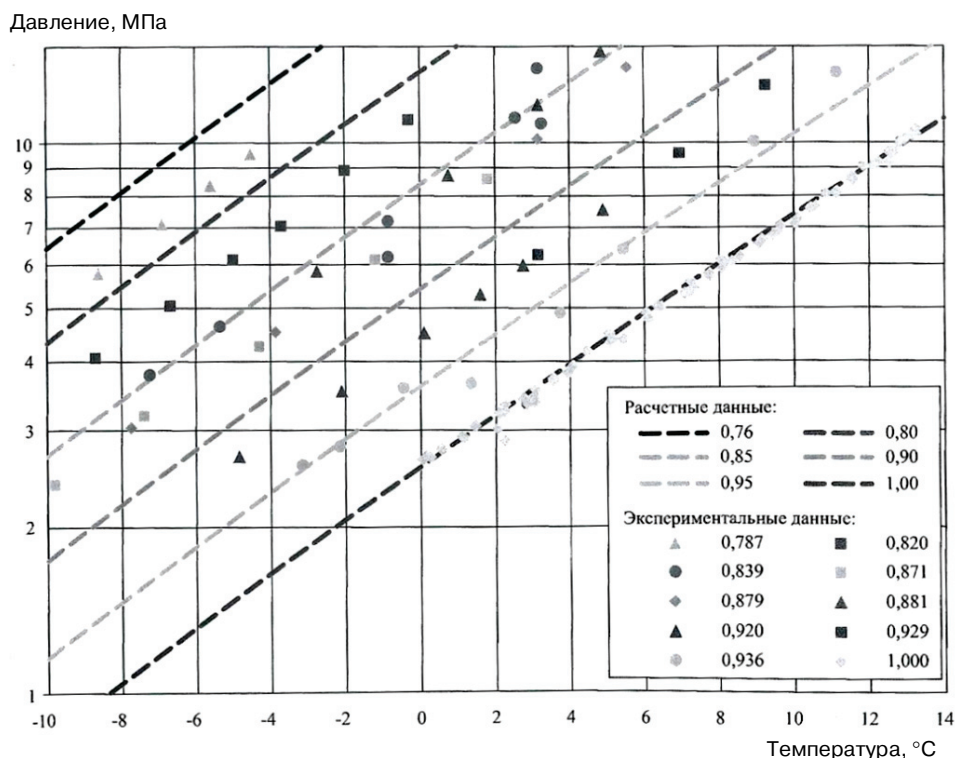
Зависимость условий гидратообразования от минерализации воды для системы «метан — вода — хлорид натрия» описывается формулой

$$\frac{\ln P}{P_0} = \frac{8160,43}{T} + 33,1103 - 128,65x + 40,28x^2 - 138,49 \ln(1-x), \quad (1)$$

где  $x$  — молярная доля NaCl в растворе;  $P$  — давление, МПа ( $P_0 = 0,101325$  МПа);  $T$  — температура, К.

По уравнению (1) были рассчитаны условия гидратообразования для различных концентраций NaCl (от 0 до 311 г/л), затем молярные концентрации были пересчитаны на активность воды в соответствующих растворах. Полученные зависимости представлены в графическом виде на рис. 2. Линия, соответствующая чистой воде, характеризуется активностью воды, равной 1,0; линия, соответствующая насыщенному раствору NaCl (26% мас., или 311 г/л), — активностью воды, равной 0,76. На рис. 2 приведены также экспериментальные данные по условиям гидратообразования в растворах различных солей и их смесей.

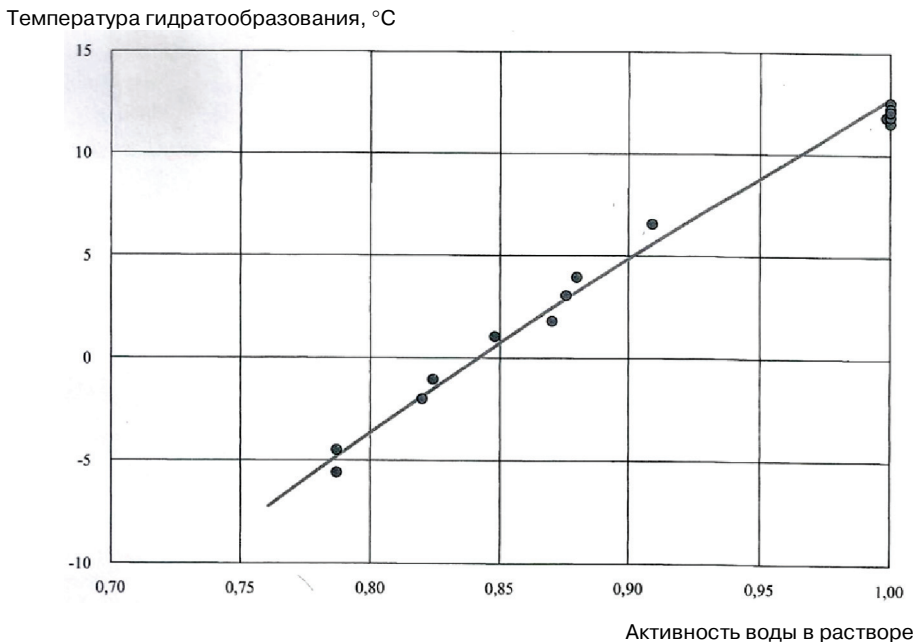
При одинаковой активности воды в растворе наблюдается хорошая согласованность экспериментальных и расчетных условий гидратообразования метана в растворах электролитов и их смесей различной концентрации, включая область рассолов (рис. 2). Это подтверждает предположение о возможности использования активности в воды в растворе электролита при расчетах условий гидратообразования.



**Рис. 2.** Сопоставление расчетных и экспериментальных условий гидратообразования метана в присутствии растворов электролитов различной концентрации

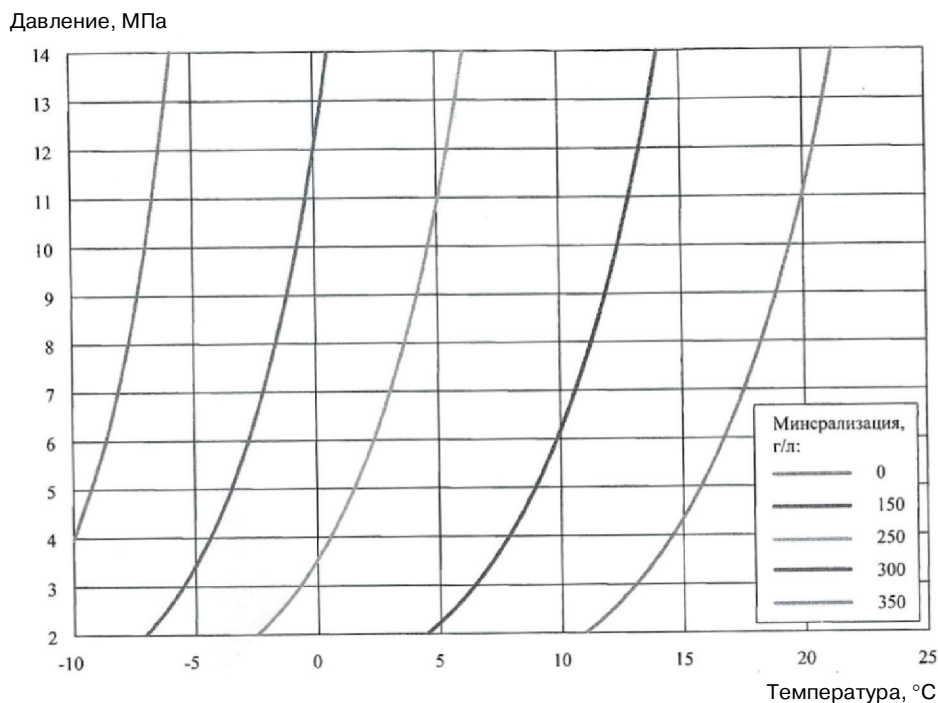
Проведено сопоставление расчетов по доработанной методике для системы «метан — вода — электролит» при давлении 9,2 МПа с экспериментальными литературными данными при давлениях, близких 9 МПа, в растворах различной концентрации (рис. 3). Методика описывает температуры гидратообразования метана при разных концентрациях растворов (различных значениях активности воды) на уровне экспериментальной погрешности. При переходе от чистой воды к раствору, активность воды в котором составляет 0,76, температура гидратообразования смещается на 19—20 °С (согласуется с расчетами по формуле с погрешностью не более 1 °С). Таким образом, применительно к гидратообразованию чистого метана в растворах электролитов подтверждена хорошая согласованность экспериментальных и расчетных данных.

Условия гидратообразования в координатах «температура — давление» в зависимости от минерализации пластовой воды (и остаточной воды в коллекторе) для природных газов месторождений Южной Якутии приведены на рис. 3. При этом не исключается образование и накопление гидратов в ПЗП, поскольку при дросселировании пластового газа в призабойной зоне из газа конденсируется вода с разбавлением порового раствора.



**Рис. 3.** Зависимость температуры гидратообразования метана от активности воды в растворе электролитов:  
линия — расчетные данные при давлении 9,2 МПа по доработанной методике ООО «Газпром ВНИИГАЗ»; точки — экспериментальные значения при давлениях 8,5—9,5 МПа

Для многокомпонентных газовых смесей условия гидратообразования в координатах «температура — давление» в зависимости от минерализации пластовой воды для природных газов месторождений Южной Якутии приведены на рис. 4.



**Рис. 4.** Влияние минерализации пластовой воды на условия гидратообразования газа ботубобинских залежей газоконденсатных месторождений Южной Якутии при различных значениях минерализации пластовой воды

Для многокомпонентных газовых смесей в отсутствие минерализации при давлении 9 МПа температура гидратообразования составляет 19 °С, а при минерализации пластовой воды газ в ботубобинских залежах находится вне условий гидратообразования.

На Талаканском нефтегазовом месторождении (Южная Якутия) для интенсификации нефтеизвлечения и снижения возможности гидратообразования в продуктивный пласт закачивался минерализованный раствор NaCl с концентрацией 240 г/л, полученный при растворении вышележащего пласта каменной соли.

Как известно, для пластовой температуры 15 °С и минерализации вод в пласте 200 г/л безгидратная депрессия не превышает 0,4 МПа, при превышении этого значения эксплуатационные скважины будут работать в гидратном режиме.

Коллекторы многих месторождений, например терригенных отложений Западной и Восточной Сибири преимущественно гидрофильны. При репрессиях, превышающих безгидратные, в зоне постепенно растет гидратонасыщенность.

Надсеноманские залежи Западной Сибири находятся в области термобарических условий, близких к газогидратным. Это означает возможность гидратообразования в зоне водоизоляции при незначительных термобарических изменениях и воздействии флюидов. При этом минерализация остаточной воды в коллекторе находится на невысоком уровне 10—20 г/л. В то же время на ряде месторождений Восточной Сибири имеет место высокая минерализация остаточных вод в коллекторе при аномально низких температурах газа в продуктивных горизонтах.



## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Макогон Ю.Ф.* Газогидраты: результаты и проблемы // Газовая промышленность. — Нетрадиционные ресурсы нефти и газа (676/2012). [*Makogon Ju.F.* Gazogidraty: rezul'taty i problemy // Specvypusk zhurnala «Gazovaja promyshlennost'» — Netradicionnye resursy nefiti i gaza (676/2012).]
- [2] *Roo J.L. de* Occurrence of Methane Hydrate in Saturated Solution of Sodium Chloride and Water in Dependence of Temperature and Preddure / J.L. de Roo, C.J. Petes, R.N. Lichtenhaler et al. // *AIChE Journal*. — 1983. — V. 29. — P. 651—657.
- [3] *Истомин В.А., Квон В.Г., Якушев В.С.* Инструкция по инженерным методам расчета условий гидратообразования. — М.: ВНИИГАЗ, 1989. — 85с. [*Istomin V.A., Kvon V.G., Jakushev V.S.* Instrukcija po inzhenernym metodam rascheta uslovij gidratoobrazovanija. — М.: VNIIGAZ, 1989. — 85 s.]
- [4] *Истомин В.А., Квон В.Г.* Методика и результаты расчета двухфазных равновесий природного газа с конденсированной водной фазой // Актуальные проблемы освоения газовых месторождений Крайнего Севера. — М.: ВНИИГАЗ, 1995. — С. 180—204. [*Istomin V.A., Kvon V.G.* Metodika i rezul'taty rascheta dvuhfaznyh ravnovesij prirodnogo gaza s kondensirovannoj vodnoj fazoj // Aktual'nye problemy osvoenija gazovyh mestorozhdenij Krajnego Severa. — М.: VNIIGAZ, 1995. — S. 180—204.]
- [5] *Булейко В.М., Вовчук Г.А., Григорьев Б.А.* Экспериментальное исследование термодинамических свойств гидратов углеводородов алканового ряда // Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. тр. — М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2012. — С. 282—298. [*Bulejko V.M., Vovchuk G.A., Grigor'ev B.A.* Jeksperimental'noe issledovanie termodinamicheskikh svojstv gidratov uglevodorodov alkanovogo rjada // Aktual'nye voprosy issledovanija plastovyh sistem mestorozhdenij uglevodorodov: sb. nauch. tr. — М.: Gazprom VNIIGAZ, 2012. — S. 282—298.]
- [6] *Бродская Е.Н., Сизов В.В.* Молекулярное моделирование нанокластеров газовых гидратов в водной оболочке. Механическое состояние системы // Коллоидный журнал. — 2013. — Т. 75. — № 4. — С. 408—415. [*Brodskaja E.N., Sizov V.V.* Molekuljarnoe modelirovanie nanoklasterov gazovyh gidratov v vodnoj obolochke. Mehanicheskoe sostojanie sistemy // Kolloidnyj zhurnal. — 2013. — T. 75. — № 4. — S. 408—415.]
- [7] *Воробьев А.Е., Малюков В.П.* Инновационные технологии освоения месторождений газовых гидратов: Учеб. пособие. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: РУДН, 2009. — 289 с. [*Vorob'ev A.E., Maljukov V.P.* Innovacionnye tehnologii osvoenija mestorozhdenij gazovyh gidratov: Ucheb. posobie. — 2-e izd., ispr. i dop. — М.: RUDN, 2009. — 289 s.]
- [8] *Александров В.В., Поздняков А.Г., Малюков В.П.* Строительство гидровруба подземного резервуара в каменной соли при рециркуляции растворителя. Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2003. — № 9. — С. 113—115. [*Aleksandrov V.V., Pozdnjakov A.G., Maljukov V.P.* Stroitel'stvo gidrovruba podzemnogo rezervuara v kamennoj soli pri recirkuljacii rastvoritelja. Gomyj informacionno-analiticheskij bjulleten'. — 2003. — № 9. — S. 113—115.]

## HYDRATE FORMATION IN THE RESERVOIR. THERMOBARIC CONDITIONS AND SALINITY

V.P. Malyukov, A.V. Smirnov

Peoples' Friendship University of Russia  
Ordzhonikidze str., 3, Moscow, Russia, 115149

Analyzed thermobaric conditions in hydrate reservoirs in the development of oil and gas fields in Western and Eastern Siberia at different salinity formation water.

**Key words:** gas hydrates, oil and gas fields, pressure and temperature conditions, salinity formation water, hydrate.