

УДК 622.279.72

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕШЕНИЯ И НАПРАВЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ



PROMISING SOLUTIONS AND DIRECTIONS IN FORECASTING AND MODELING OF HYDRATE FORMATION

Жижин Максим Васильевич

студент направления подготовки 21.04.01
«Нефтегазовое дело» (магистерская программа
«Разработка нефтяных месторождений»),
Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II
mr.maks33@mail.ru

Савенок Ольга Владимовна

доктор технических наук,
профессор кафедры разработки и эксплуатации
нефтяных и газовых месторождений,
Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II
Savenok_OV@pers.spmi.ru

Аннотация. Гидратообразование в скважинах является одной из крупнейших проблем, с которыми сталкиваются во время разработки газовых месторождений. Игнорирование проблемы ведёт к закупорке проходных каналов оборудования, выходу из строя всей технологической линии и в конечном итоге к физической невозможности продолжения работы. Многие уже введённые в эксплуатацию, а также проектируемые месторождения сталкиваются или будут сталкиваться с необходимостью решения данной проблемы, и поэтому исследование в данной области важно. Несмотря на существование различных методов борьбы как с уже появившимися отложениями, так и с предупреждением их появления – на сегодняшний день необходимы более эффективные как в экономическом, так и в технологическом плане методологии, которые могут применяться к типовым месторождениям, а не к конкретным условиям. Данная тема актуальна и требует более масштабного изучения (на государственном уровне) и создания нового подхода к методике борьбы с подобным явлением.

Ключевые слова: гидраты и прогнозирование их появления в скважине; методики по предотвращению возникновения газовых гидратов; методики по борьбе с образовавшимися гидратами; проблемы в области изучения гидратов и их обнаружения и/или прогнозирования; проблемы в области предотвращения / борьбы с гидратообразованием; перспективные решения и направления в области прогнозирования и моделирования гидратообразования; перспективные направления в области борьбы с гидратообразованием.

Zhizhin Maxim Vasilievich

Student Training direction 21.04.01
«Oil and Gas Business»
(Master's program
«Development of Oil Fields»),
Saint Petersburg Mining University
mr.maks33@mail.ru

Savenok Olga Vadimovna

Doctor of Technical Sciences,
Professor of the Department
of Development and Operation
of Oil and Gas Fields,
Saint Petersburg Mining University
Savenok_OV@pers.spmi.ru

Annotation. Hydration in wells is one of the biggest problems encountered during the development of gas fields. Ignoring the problem leads to blockage of the through channels of the equipment, failure of the entire production line and, ultimately, to the physical impossibility of continuing work. Many already commissioned and projected fields face or will face the need to solve this problem, and therefore research in this area is important. Despite the existence of various methods of dealing with both the already appeared deposits and the prevention of their occurrence, today more efficient methodologies, both economically and technologically, are needed that can be applied to typical deposits, and not to specific conditions. This topic is relevant and requires a larger study (at the state level) and the creation of a new approach to the method of combating this phenomenon.

Keywords: hydrates and prediction of their appearance in the well; methods to prevent the occurrence of gas hydrates; methods for combating the formed hydrates; problems in the field of studying hydrates and their detection and/or forecasting; problems in the field of preventing / combating hydrate formation; promising solutions and directions in the field of forecasting and modeling of hydrate formation; promising directions in the field of hydrate formation control.

Введение

Нефтегазовая отрасль является неотъемлемой, важной частью российской экономики и приносит наибольший доход в бюджет страны. Также из-за сурового северного климата, недостаточного знания об особенностях Крайнего Севера, а также транспортных проблем и проблем в области возникающих осложнений, например образование гидратов, добыча полезных ископаемых, нефти и газа становится весьма сложной задачей.

В настоящее время все больше и больше внимания уделяется изучению гидратов природного газа. В России только четыре группы активно занимаются этим вопросом: Москва, Новосибирск, Тюмень и Санкт-Петербург [48]. Вопрос разработки месторождений газогидратов следует рассматривать в национальном масштабе, поскольку такие месторождения не изолированы, их насчитывается несколько десятков не только в зоне вечной мерзлоты, но и в акватории морей и океанов.

В настоящее время процессы добычи, транспортировки, хранения и переработки газа осложнены проблемой образования газовых гидратов. Это связано с присутствием в газовом потоке водной фазы, способной образовывать включения вместе с молекулами газа при определённых температурах и давлениях в газопроводе. На этот процесс могут влиять физико-химические характеристики воды и газа. Возникновение гидратных отложений в призабойной зоне пласта сильно влияет на дебит скважины, т.е. снижает его.

Возникновение газовых гидратов в скважинах, прискважинном оборудовании и в затрубном пространстве можно назвать достаточно типичным технологическим осложнением, особенно для условий северных газовых и газоконденсатных месторождений, таких как Уренгойское, Ямбургское, Заполярное, Медвежье и др. В связи с этим при эксплуатации месторождений необходимо предусматривать мероприятия по борьбе с гидратами. Образовавшиеся гидраты могут закупорить скважины, газопроводы, сепараторы, нарушить работу измерительных и регулирующих приборов. Очень часто вследствие образования гидратов выходят из строя штуцеры и регуляторы давления, дросселирование газа, в которых сопровождается резким понижением температуры. Это нарушает нормальную работу нефтегазопромыслового оборудования, особенно при низких температурах окружающей среды.

Образование гидратов в стволе наблюдается как в газовых, так и в нефтяных скважинах. Это явление особенно характерно при разработке и разведке скважин, а также по другим технологическим причинам и во время их пуска. Гидратообразование чаще всего происходит в газовых скважинах на северных месторождениях. Это связано с низкими температурами на устье скважины из-за относительно медленного нагрева ствола скважины (наблюдается повышенная теплопередача в околоскважинное пространство при наличии зоны ММП (многолетнемёрзлые породы) и изменением расхода в широком диапазоне).

В целом образование гидратов приводит к серьёзным осложнениям при эксплуатации газовых месторождений и даже к крупным авариям. Нередко регуляторы давления и штуцеры выходят из строя, происходит дросселирование газа, сопровождающееся резким снижением температуры, и нарушение нормального режима работы нефтегазопромыслового оборудования [52]. Профилактика и недопущение этих осложнений является актуальной научно-технической и производственной проблемой. Экономические затраты нефтегазовых компаний на внедрение этих методов составляют значительную часть затрат на эксплуатацию газовых месторождений. Поэтому снижение затрат на борьбу с образованием гидратов представляет интерес для многих нефтегазовых компаний по всему миру.

Объектом исследования являются гидраты – твёрдые кристаллические физико-химические соединения, образованные природным газом с водой, целью же исследования выступает анализ существующих методов борьбы с ними, которые можно подразделить на 2 категории: предупреждение их образования и процессы по очистке скважины и оборудования скважины от уже образовавшихся гидратов.

Гидраты и прогнозирование их появления в скважине

Для начала необходимо разобраться с тем, что из себя представляют газовые гидраты.

Гидратами называют твёрдые кристаллические физико-химические соединения, образованные природным газом с водой с общей формулой $M \cdot n H_2O$, где M – молекула гидратообразователя. Исследования газовых гидратов позволяют сформулировать общие закономерности, описывающие своеобразные физические свойства обширной группы соединений, у которых кристаллическая решетка построена из молекул воды, но, тем не менее, заметно отличается от решетки обычного льда [2, 48].

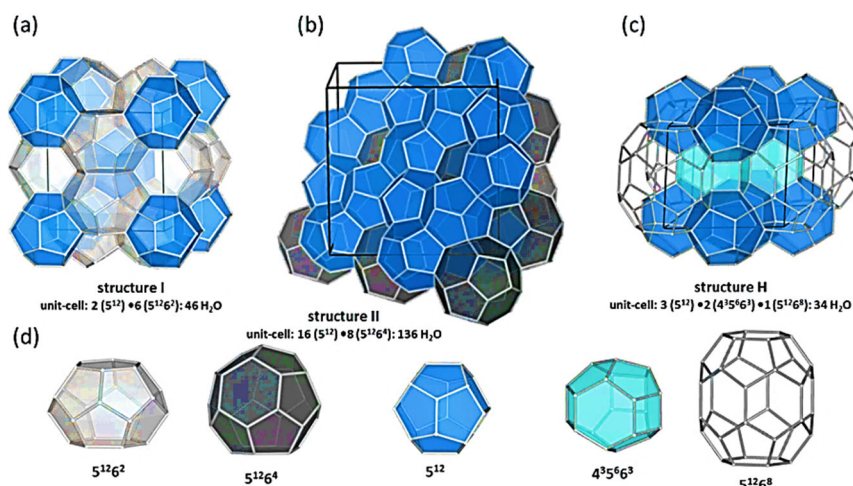


Рисунок 1 – Три структуры гидратов природного газа:

(a) – структура I; (b) – структура II; (c) – структура H;

(d) – пять различных клеток-хозяев

(сплошные линии представляют элементарную ячейку каждого гидрата)

Гидраты природного газа представляют собой общий класс клатратных гидратов, которые до сих пор обнаруживались в природных условиях. Этот класс известных гидратов подразделяется на 3 основных типа, показанных на рисунке 1:

- структура I, которая обычно образуется более мелкими гостевыми молекулами (0,4–0,55 нм) и является самой распространённой газогидратной структурой на Земле;
- структура II, которая обычно образуется более крупными гостевыми молекулами (0,6–0,7 нм);
- структура H, для образования которого обычно требуются как маленькие, так и большие гостевые молекулы.

Все 3 класса состоят из связанного водородом водного каркаса, основанного главным образом на почти сферической структурной единице пятиугольных додекаэдров (маленькая клетка) с 12 плоскими пятиугольными гранями. Разница между структурами возникает в связи с тем, как именно эти маленькие клетки связаны между собой [12].

Клатратные гидраты обычно проявляют аномальное термическое поведение в природных системах со стекловидной температурной зависимостью, напоминающей аморфные твердые тела [28].

Гидрат природного газа характеризуется высокой емкостью хранения газа и мягкими условиями хранения, поскольку в единице объема гидрата природного газа может содержаться 160–180 м³ [9].

Гидратообразование очень восприимчиво к загрязнению из-за присутствия каких-либо посторонних добавок, кроме воды и компонентов гостевого газа, что может привести к критическим влияниям на термодинамику и кинетику газогидратообразования. Посторонние вещества, такие как соли, ПАВ, спирты и т.д., могут быть преднамеренно добавлены к системам вода-газ, чтобы влиять на кинетику образования гидратов [20]. Кроме того, зарождение и рост газовых гидратов тесно связаны с гидрофобностью газообразных частиц и химических добавок (например наночастицы), которые могут быть гидрофильными или гидрофобными и в водной фазе могут способствовать образованию газовых гидратов.

Рассмотрим способы возникновения подобных гидратообразований, а также обширные методы прогнозирования их появления. Всё это необходимо в первую очередь для борьбы с ними путём предотвращения самого их проявления, выборе нужного режима разработки, а также экономических и технологических расчетов по месторождению.

Процесс гидратообразования может происходить как на стенке трубы (с ростом гидратных отложений и образованием пробок), так и в потоке газа. Следует отметить, что процесс отложения гидратов идёт достаточно быстро и сплошная пробка может образоваться уже за 5–10 часов после пуска скважины. Особенно быстро образуются

гидратные отложения при исследовании скважин на приток по кольцевому пространству.

Необходимо отметить, что гидратообразование может проходить и в затрубном пространстве, механизм которого существенно отличается от процесса, протекающего в насосно-компрессорных трубах нефтяной скважины. Причинами различий являются: контакт межтрубного пространства с многолетнемёрзлыми породами и наличие линии динамического уровня, которая определяется работой насоса.

Ниже приведены 3 необходимые условия для образования гидрата [38]:

- 1) вода в виде жидкой или ледяной фазы;
- 2) наличие небольших молекул газа, таких как метан, этан, пропан и аргон;
- 3) высокие давления и низкие температуры.

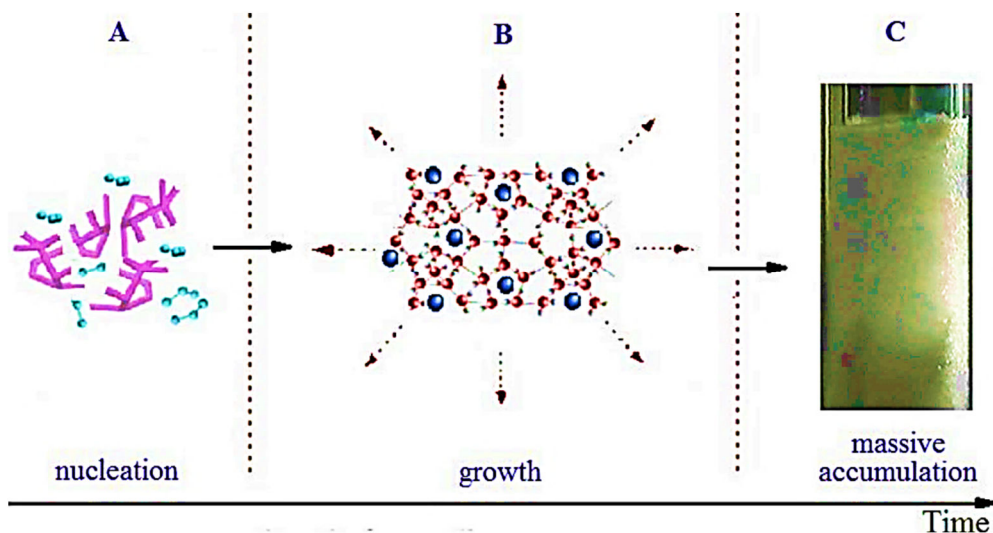


Рисунок 2 – Иллюстративные графики процессов зарождения гидратов (А), роста (В) и массивного накопления (С) [16]

Зародышеобразование гидратов чаще всего происходит следующим образом: молекулы воды группируются вокруг молекул газа, образуя полные или неполные кристаллические зародыши (как на рис. 2 (А)). Такие образования непрерывно формируются и сжимаются из-за локальных колебаний массы, температуры (энергии) и давления (концентрации). По своей природе зародышеобразование гидратов представляет собой статистически случайный процесс, управляемый свободной энергией. Только ядра, достигающие критического размера, имеют шанс преодолеть барьер. Рост гидратов (пост-нуклеация) относится к процессу, при котором самоподдерживающиеся зародыши гидратов продолжают расти как в размере, так и в количестве, как на рисунке 2 (В), ровно до тех пор, пока не произойдёт катастрофическое гидратообразование. Трудно установить точную границу между зародышеобразованием и начальным ростом, поскольку и то, и другое происходит на молекулярном уровне [16].

Для прогнозирования условий образования гидратного кристалла использовались различные методы. Эти методы можно разделить на 2 крупные категории:

- 1) экспериментальные методы;
- 2) термодинамические модели.

Экспериментальные методы в основном используются в промышленности, но за последнее десятилетие их использование значительно сократилось. Их вытеснили различные виды термодинамических моделей, но всё ещё могут использоваться следующие методики [6, 47]:

- использование кривых;
- дифракция коэффициентов распределения;
- экспериментальная связь термодинамических моделей Стронгера.

Часто применяемым остается метод кривых или метод эмпирических диаграмм, основанный на кривых температуры и давления гидратообразования, рассчитанных в соответствии с относительной плотностью природного газа, объединяющих результаты расчётов природного газа с различными относительными плотностями, получая таким образом, кривую зависимости между температурой и давлением образующегося

гидрата газа. Метод эмпирических диаграмм можно использовать для прогнозирования приблизительной области образования гидрата [22].

В термодинамических моделях существует несколько основных методов прогнозирования условий гидратообразования, таких как модель Ван-дер-Ваальса – Платеева, либо улучшенный вариант их модели, такие как модель Пэрриша – Праусница или Робинсона [22, 24]. Основной подход в настоящее время комбинирование методов и улучшение их в связи с развитием нейронных сетей и технологического оборудования.

Например, для морских скважин был сформулирован метод неравновесного образования гидратов природного газа в стволе скважины. На основе модели фазового равновесия гидрата метана и кинетической модели гидратообразования и разложения, установленной в предыдущих исследованиях, модели распределения температуры и давления в стволе скважины в процессе добычи водоносного природного газа и теоретической модели – установлено равновесное образование и разложение гидратов в морских газовододобывающих скважинах. Затем проводится численное моделирование расчетов на основе метода конечных разностей и комплекса методов прогнозирования риска неравновесного гидратообразования в процессе добычи морского газа [33].

Большинство термодинамических моделей сводятся к построению графика образования гидратов, который позволяет оценить риски гидратообразования в скважине в зависимости от условий и режима работы скважины.

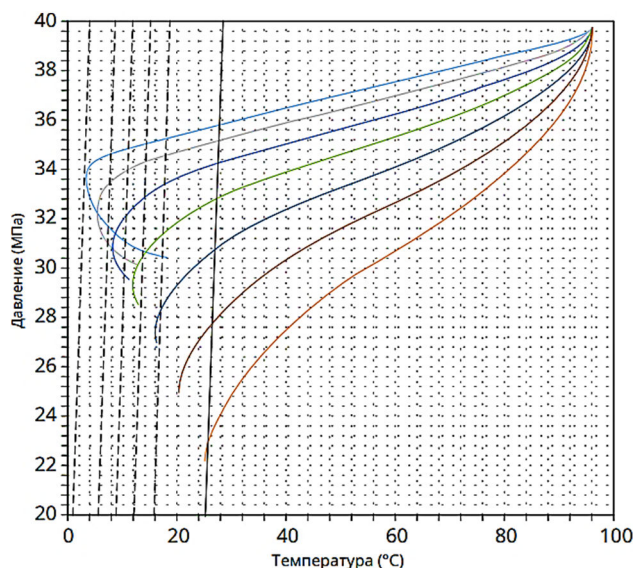


Рисунок 3 – График оценки образования гидратов газа в скважине (этиленгликоль) [15]

С использованием вышеописанного графика прогнозируется и анализируется риск образования гидратов в скважине газового месторождения Линшуй в Южно-Китайском море [15].

Чтобы учесть взаимодействия между различными молекулами в системах газовых смесей и, таким образом, улучшить прогнозирование условий образования гидратов, предлагается новый подход, основанный на объединении термодинамических моделей и моделей искусственной нейронной сети.

Подход состоит из следующих шагов [27]:

- 1) химический потенциал воды в гидратной фазе определяется моделью Ван-дер-Ваальса;
- 2) химический потенциал воды в водной фазе определяется выражением Холдер;
- 3) фазовое равновесие выражается уравнением. Решение этого уравнения для фиксированной температуры является давление образования гидрата;
- 4) погрешности системы и силы взаимодействия между молекулами, заключёнными в разные полости, приводят к образованию гидратов при другом, новом давлении;

5) модель ИНС применяется для определения неизвестной функции, принося значение другого давления ближе к реальному значению давления гидратообразования.

Преимущество термодинамических моделей заключается в том, что на их основе можно точно прогнозировать область гидратоустойчивости, формирование и эволюцию гидратной закупорки в глубоководных газовых скважинах. Интегрированная модель обязательно включает в себя модель расчёта температуры и давления в стволе скважины, модель расчета фазового равновесия гидрата, модель расчёта гидратообразования и модель расчета гидратообразования и отношения между моделями [35].

Методики по предотвращению возникновения газовых гидратов

В целом методики по борьбе с газогидратными образованиями в скважине можно разделить на 2 больших направления:

- 1) методы борьбы на стадии предотвращения их образования;
- 2) методы борьбы с уже проявившимися гидратообразованиями.

В данном разделе будут представлены краткие характеристики основных методик по предотвращению гидратообразования.

Предотвращение гидратообразования в стволах скважин должно осуществляться путём [44]:

- 1) выбора соответствующего подземного оборудования скважины и установления оптимального технологического режима работы скважины;
- 2) непрерывной или периодической подачи на забой антигидратных ингибиторов;
- 3) покрытия внутренней поверхности обсадной колонны и фонтанных труб веществами, которые препятствуют отложению гидратов (эпоксидными смолами, полимерными пленками и т.д.);
- 4) систематического удаления с забоя скапливающейся жидкости;
- 5) устранения причин, вызывающих пульсацию газа в стволе скважины;
- 6) создания теплоизолированных конструкций газовых скважин, т.е. конструкций, имеющих высокое термосопротивление.

Разберём способы подробнее:

1. Для предупреждения гидратообразования необходимо создать режим в соответствии с условием $P \leq P_p$ и $T \geq T_p$, причём для призабойной зоны принимаются условия на забое, а для ствола скважины – условия на устье. То есть безгидратный режим работы оборудования возможен при условии:

$$P \leq P_p \text{ и } T \geq T_p, \quad (1)$$

где P_p и T_p – равновесные давление и температура гидратообразования, которые определяются экспериментально.

Причём, чем выше давление, тем выше T_p . В условиях высокого давления гидраты не могут существовать при температуре выше критической [42].

2. Если безгидратный режим не представляется возможным обеспечить, особенно при расположении скважины в зоне вечной мерзлоты, то образование гидратов можно предупредить применением ингибиторов гидратообразования. Ингибитор гидратообразования снижает температуру гидратообразования. Основные ингибиторы, применяемые в газовой промышленности – метиловый спирт CH_3OH (метанол), хлористый кальций, гликоли (этиленгликоль, ди- и триэтиленгликоль). Ввод ингибитора в скважину осуществляется, в основном, через затрубное пространство или на устье скважины, а также применяется ввод ингибитора в газопровод.

Суть реакции заключается в том, что реагент, вводимый в гидратообразующую систему, абсорбирует водный компонент из её паровой, жидкой и (или) твёрдых фаз. В результате этого образуется новая система, состоящая из газопаровой фазы с уменьшенным содержанием водного компонента и реагента, разбавленного водой.

В новой системе из-за поглощения реагентом воды равновесная температура гидратообразования уменьшается от величины в исходной системе T_h в сторону более низкой температуры в новой системе T_{hn} на величину ΔT , что можно отлично увидеть на рисунке 4.

В связи с тем, что барические условия в исходной и новой системах одинаковы, величина снижения равновесной температуры гидратообразования зависит только от концентрации реагента [39].

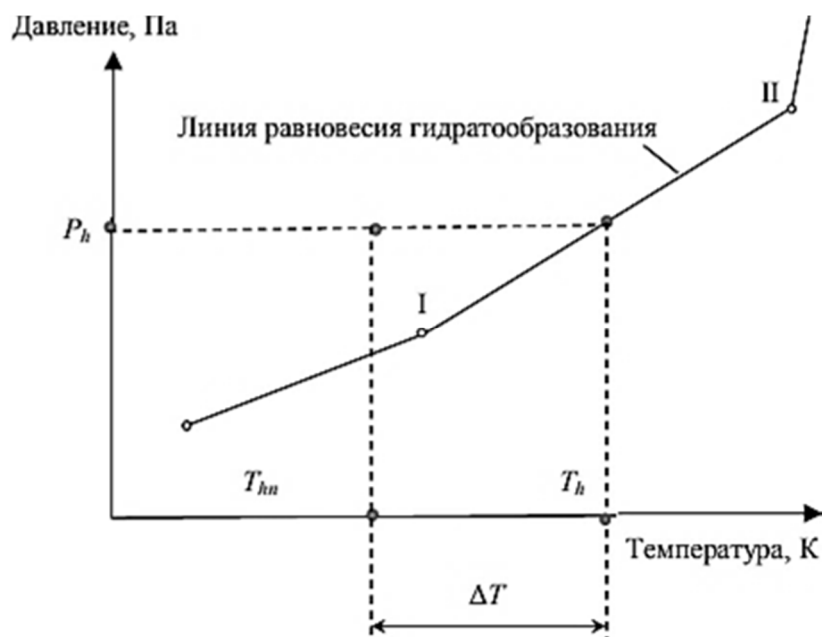


Рисунок 4 – Изменение термических условий образования гидратов [39]

3. Покрытие специальными веществами входит в рекомендуемые правилами создания и эксплуатации скважин на подземных хранилищах газа от постановления Госгортехнадзора РФ от 05.06.2003 г. № 57 «Об утверждении Правил создания и эксплуатации подземных хранилищ газа в пористых пластах», но стоит помнить, что подобные действия лишь снижают риски образования, но не предотвращают полностью.

4. Наиболее доступной и эффективной технологией для удаления жидкости с забоя газовых скважин является ввод на забой скважины ПАВ, приводящих к вспениванию жидкости или газожидкостной смеси в стволе скважины и её выносу на дневную поверхность.

Суть данного метода состоит в том, что при вводе пенообразующих ПАВ на забой скважины происходит их растворение в жидкости, накопленной на забое, а при прохождении газа через столб жидкости с растворёнными ПАВ образуется пена, состоящая из пузырьков газа, разделенных пленкой жидкости.

Перечень ПАВ, применяемых для удаления скважинной жидкости, достаточно обширен, но наибольшее применение получили анионогенные (АПАВ) и неионогенные (НПАВ) поверхностно-активные вещества. АПАВ относятся к классу ПАВ, которые при растворении в воде диссоциируют на положительно заряженный катион и отрицательно заряженный анион [46].

5. Для устранения причин пульсации газа в стволе скважины, необходимо в первую очередь подобрать и соблюдать наилучший режим разработки скважины, не допускать нарушений со стороны технологической эксплуатации, а также проводить исследования и контролировать стабильность разработки. В целом подходы к восстановлению (нормализации) эксплуатации объекта индивидуальны для месторождения.

6. В последнее время для предотвращения многих комплексных проблем, связанных с освоением северного месторождения, стали применять технологии «термокейс». Конструкция позволяет термоизолировать скважину, тем самым добиться нужного режима разработки и снизить воздействие ММП на границе раздела «стенка скважины – горная порода» [50].

Также из новых материалов препятствующих образованию гидратов можно выделить стеклопластиковые трубы. Уже доказано, что использование композитных газопроводов как метода борьбы с гидратообразованием в установке редуцирования обеспечивает положительный экономический эффект при сооружении и эксплуатации газораспределительной станции вследствие определённых преимуществ стеклопластиковых труб над стальными, и ведутся работы по их применению для предотвращения гидратообразования на остальных частях месторождения.

Такое внимание стеклопластиковые трубы привлекли благодаря своим свойствам. Они обладают высокой коррозионной стойкостью, малой плотностью, низкой

теплопроводностью, малой шероховатостью внутренней поверхности трубы. Всё это даёт композитным газопроводам значительное преимущество над стальными [37].

Также для предотвращения образования гидратов и их ликвидацию можно применить подогрев газа путём теплообмена с горячей водой, паром или дымовыми газами. Огневой метод подогрева опасен в пожарном отношении и приводит к порче изоляции труб, поэтому запрещается [44].

Методики по борьбе с образовавшимися гидратами

Ниже приведены признаки образования гидратов в стволе скважины:

- падение температуры на устье;
- падение давления в трубном пространстве;
- увеличение депрессии на устье.

Постепенное снижение трубного давления, и падение температуры газа на устье, свидетельствует о начале «налипания» гидратных соединений на стенки трубы. Из-за уменьшения внутреннего диаметра цилиндрического сечения происходит снижение пропускной способности трубы, что приводит к штуцерованию газа, в результате чего наблюдается постепенное понижение температуры и давления газа [44].

Если предупредительные методы борьбы не помогают, переходят непосредственно к ликвидации образовавшихся пробок. Эти действия нужно проводить незамедлительно, пока сечение трубы не стало полностью закупорено вследствие гидратообразования.

Ликвидация гидратных отложений в стволе скважины должна производиться:

1) продувкой газа в атмосферу с необходимой предварительной выдержкой скважины в закрытом состоянии с целью частичного разложения гидратов теплом окружающих пород;

2) циркуляцией антигидратного ингибитора (замедлителя) по сифонным трубкам, спускаемым в скважину через сальниковое уплотнение на устье;

3) промывкой горячим солевым раствором под давлением.

Почему же так важно удаление гидратообразований из скважины?

При разработке глубоководных месторождений нефти и газа среда низких температур и высокого давления на морском дне является благоприятным условием для образования гидратов. Как только гидрат образуется и далее откладывается в стволе скважины, что вызывает серьезные последствия, в основном уменьшается эффективная проходная площадь колонны, увеличивается гидравлическое сопротивление и возникает угроза безопасности потока в стволе скважины. В серьезных случаях это даже вызывает закупорку гидратом, что приводит к неправильному измерению давления и расходомера, а также к нарушениям техники безопасности, таким как удержание давления.

Кроме того, после возникновения гидратной блокировки удаление гидратной пробки может продлить время работы и увеличить стоимость операции. Как видно из таблицы 1, гидратные аварии происходили в процессе глубоководной разработки нефти и газа в последние годы [15].

Таблица 1 – Последние случаи гидратных аварий при испытании глубоководных скважин [15]

| Год | Место | Нскв, м | Область образования, м | Место пробки | Время на устранение |
|------|---------------------|---------|------------------------|--------------|---------------------|
| 1998 | Шетландские острова | 838,2 | 0–838,2 | 594,4–838,2 | более 7 часов |
| 2010 | Мексика | 1722,9 | 0–2144 | 850–2144 | более 11 дней |
| 2012 | Бассейн Кампос | 2788 | 0–3000 | 1715–1798 | более 4 часов |

Несмотря на сокращение числа подобных аварий, всё ещё существуют области, в которых необходимы дополнительные исследования и нововведения.

Кратко проанализируем методы борьбы:

1. Когда гидратная пробка уже образовалась, то резкое снижение давления в системе приводит к разложению гидратов, которые затем выносятся из газопроводов и аппаратуры продувкой их через отводы в атмосферу. Этот способ – аварийный, так как связан с нарушением установленного режима эксплуатации скважины [11].

Скважины оборудованы продувочной линией и свечой для осуществления продувки шлейфа при ремонтных работах или, в том числе, при разгидрировании.

Когда гидратная пробка уже образовалась, то резкое снижение давления в системе приводит к разложению гидратов, которые затем выносятся продувкой через воды в атмосферу.

2. Ингибирование гидратов подразделяется на две группы: термодинамические ингибиторы гидратов (ТНІ) и ингибиторы гидратов с низкими дозами (LDHI). ТНІ работают, изменяя условия образования гидратов до гораздо более низких температур и высоких давлений, заметно сдвигая кривую фазового равновесия по сравнению с кривой чистой системы. Чтобы выполнить процесс, ТНІ добавляют в высоких концентрациях (10–60 %), что дорого, а в некоторых случаях токсический характер этих химикатов затрудняет их использование в реальном времени. Примерами ТНІ являются метанол, моноэтиленгликоль, диэтиленгликоль, гидроксид тетраметиламмония, этанол и т.д. Аналогичным образом LDHI замедляют рост гидратов и используются в значительно более низких концентрациях (менее 2 %). LDHI далее подразделяются на кинетические ингибиторы гидратов (КНІ) и антиагломераты (АА). КНІ задерживают момент образования гидрата и замедляют скорость роста гидрата, тогда как АА воздействуют на поверхностно-активные соединения и предотвращают рост мелких частиц гидрата в гидратные пробки [17].

3. Изменение естественного температурного режима многолетней мерзлоты при бурении с промывочными растворами определяется температурой промывочного раствора и в целом имеет 3 тенденции:

1) частичное или полное оттаивание горных пород вблизи колодцев, т.к. в результате теплообмена с циркулирующей промывочной жидкостью с положительной температурой;

2) полное или частичное сохранение естественной отрицательной температуры при циркуляции охлажденной до отрицательной температуры промывочной жидкости, содержащей добавку, снижающую температуру замерзания;

3) частичное или полное восстановление отрицательной температуры в близость к скважине при длительном останове или принудительном долив циркуляции промывочной жидкости.

При промывке же горячими солевыми растворами гидраты неизбежно разрушаются, но при этом стоит помнить о возможных дополнительных осложнениях, которые могут быть вызваны подобным способом [31].

В случае, когда гидратная пробка настолько забивает диаметр трубы, что бороться при помощи перепадов давления уже не имеет смысла, тогда зачастую прибегают к разрушению гидрата с помощью тепловой обработки. Подобная ситуация встречается не только в пласте, но и на других участках. В этом случае проблему решают, например, путём установки ППУ и путём закачки пара в пласт [49].

При использовании установок с колонной гибких труб (КГТ) гидраты удаляют в результате подачи технологической жидкости во внутреннюю полость НКТ, если эксплуатацию скважины проводят фонтанным способом, или с помощью электроцентробежных насосов. Если скважина оборудована штанговой скважинной насосной установкой, то технология удаления гидратной пробки резко усложняется. В этом случае КГТ спускают в кольцевое пространство между колонной НКТ и эксплуатационной.

Для ликвидации гидратных пробок и растепления скважин в составе комплекса поверхностного оборудования должна быть установка (подогреватель) для нагрева технологической жидкости. Это может быть или нагреватель проточного типа, как в установках фирмы «Dresco», или ёмкость с необходимым запасом жидкости, предварительно нагреваемой от внешнего источника тепла [29].

На пример Уренгойского месторождения в основном применяют 3 метода борьбы с гидратообразованием: снижение давления; тепловые и химические [52].

Метод понижения давления газа ниже равновесного приводит к нарушению устойчивого состояния газогидратов, вследствие чего происходит их разложение.

Метод понижения давления при температуре ниже нуля считается неэффективным, так как из-за разложения гидратов образуется вода и впоследствии возникает ледяная пробка. В этом случае применяют комбинированный метод с вводом ингибиторов в трубопровод. Количество реагента должно быть таким, чтобы не происходило замерзание раствора при данной температуре.

Тепловой метод осуществляется путем повышения температуры выше равновесного значения на участке с гидратной пробкой с помощью электронагревателей. На

практике подогрев трубопровода осуществляют паром или горячей водой. По результатам исследований было выяснено, что для быстрого разложения гидратной пробки достаточно увеличение температуры в месте контакта металла с гидратом до 40 ° С.

Химический метод заключается в применении ряда ингибиторов:

- метанол;
- триэтиленгликоль;
- глицерин;
- этиленгликоль (ЭГ);
- хлорид натрия (NaCl);
- диэтиленгликоль;
- этиловый спирт (C₂H₅OH).

Проблемы в области изучения гидратов

и их обнаружения и/или прогнозирования

Теперь поговорим о нерешенных задачах и проблематике, связанной с гидратообразованием и способам борьбы с данным явлением.

Для начала рассмотрим проблемы, связанные с моделированием процессов гидратообразования, а также прогнозированием их состояния.

Как уже говорилось ранее, всего существует 2 структуры гидратов: структура I, которая обычно образуется более мелкими гостевыми молекулами (0,4–0,55 нм) и является самой распространённой газогидратной структурой на Земле; структура II, которая обычно образуется более крупными гостевыми молекулами (0,6–0,7 нм) и структурой H, для образования которого обычно требуются как маленькие, так и большие гостевые молекулы.

В настоящее время закономерности диссоциации хорошо изучены в основном для газовых гидратов с элементарной ячейкой *sl*. Диссоциация газогидратов (распад на газ и воду) – фазовый переход, сопровождающийся комплексом сложных физико-химических процессов, протекающих с поглощением большого количества теплоты [10].

В то же время остальные структуры, а также вызванные ими состояния гидратов, такие как гидратная плёнка всё ещё остаются слабоизученным вопросом [14].

Также из слабоизученных вопросов следует выделить фазовый переход при разработке морских месторождений. В научной литературе очень мало статей об особенностях образования, распада и фазовых равновесий гидратов в высокопроводящих каналах [36].

Прогнозирование температуры образования гидратов природного газа любого состава с помощью экспериментальных методов является сложной и трудоёмкой задачей. В литературе доступно множество корреляций и моделей для предсказания температуры гидратообразования, например, модель Хаммершмидта, гравитация Каца и методы К-значения, Макогон, Берге, Кобаяши, Сафамирзаи, Таулер и Мохтаб, Гайем и Салуфу. Но, как говорилось выше, главным из недостатков, приведенных корреляций, является то, что они не учитывают различные структуры гидратов. Присутствие очень незначительного количества гидратообразующих структур *slII* обуславливает преобладание структуры *slII* в газогидратной фазе. Таким образом, структурные различия очень заметно реагируют на температуру образования гидратов [19].

Так как газогидраты образуются при высоком давлении и низкой температуре и состоят из молекул газа, таких как метан, этан или пропан, которые заключены в водородно-связанный каркас молекул воды, то это значит, что в пористой среде также может происходить гидратообразование, что существенно влияет на эффективность разработки месторождений. Поэтому изучение самого процесса гидратообразования природного газа с точки зрения термодинамики и кинетики фазовых переходов является актуальной фундаментальной и прикладной задачей.

Повышение эффективности и безопасности добычи углеводородов и транспорта флюидов, разработка технологий извлечения метана из месторождений гидратов природного газа – актуальные вопросы, требующие решения. Другим важным вопросом, относящимся к фундаментальным аспектам изучения гидратообразования, является определение механизма гидратообразования и его структурного типа. Было разработано несколько экспериментальных устройств для изучения образования гидратов и оценки эффективности ингибиторов гидратообразования на протяжении многих лет. К наиболее широко известным приборам относятся дифференциальные сканирующие калориметры, реакторы с перемешиванием, автоматические лаг-аппараты (HP-ALTA),

качающиеся ячейки и проточные петли. Выбор правильной экспериментальной техники является важным фактором в определении качества данных для конкретной цели исследования. Считается, что диэлектрическая спектроскопия является мощным методом изучения эмульсий и других сложных систем. Однако фазовое состояние (лёд и/или соединения включения), характер и динамика фазовых переходов в системах, содержащих гидратообразующие агенты, исследованы этим методом лишь в единичных работах, рассмотрение которых будет происходить далее [45].

Для изучения процесса образования необходимы модели, что приводит к необходимости научных изысканий в данной теме.

Математическая постановка большинства задач о неизотермических многофазных течениях в пористой среде, сопровождающихся фазовыми переходами, в настоящее время представлена в виде начально-краевой задачи для системы нелинейных уравнений в частных производных. Однако поставленные на данный момент задачи достаточно сложны, для них не доказаны теоремы существования и единственности, а использование численных методов в настоящее время сдерживается отсутствием чёткого понимания качественных особенностей термодинамического поведения систем. В связи с этим в первую очередь необходимы исследования по определению возможных структур математического решения задач [18].

В последние несколько десятилетий произошли значительные улучшения в экспериментальных технологиях мониторинга молекулярных процессов, таких как колебательно-вращательная спектроскопия, рентгеновская и нейтронная дифракция. Однако небольшие масштабы длины (нанометры) и короткие временные масштабы (наносекунды), в течение которых происходит кристаллизация, представляют собой серьёзные проблемы для большинства исследований, исследующих молекулярное поведение экспериментально. Моделирование молекулярной динамики (МД) играет все более важную роль в нашем современном понимании молекулярных механизмов процессов кристаллизации [21].

В будущих исследованиях необходимо рассмотреть следующие аспекты [7]:

1. Основные физические свойства, такие как скорость волны гидратосодержащих отложений, зависят не только от насыщенности гидрата, но и от локального распределения гидрата в отложениях. Хорошо доказано, что гидраты, покрывающие частицы песка, могут консолидировать осадок и вносить существенный вклад в увеличение скорости волн по сравнению с свободно находящимися в порах отложений. Поскольку скорость волны является критическим параметром при разведке гидратов природного газа, важно понимать механизм зарождения гидратов в отложениях, особенно первое место зарождения гидратов и режимы взаимодействия гидратов с песчаными поверхностями.

2. Эффект памяти, будь то благоприятный или отрицательный фактор этой памяти, играет важную роль в применении клатратгидрата. Однако фундаментальное объяснение эффекта памяти всё ещё обсуждается, и ни одна из существующих гипотез не может объяснить все аспекты. С развитием вычислительных и экспериментальных методов исследования фундаментальное понимание этого эффекта на молекулярном уровне становится ценным. Требуются дальнейшие исследования и теории.

3. Для систем, содержащих химические добавки, по сравнению с кинетическим ингибированием исследования механизмов кинетического стимулирования некоторых ПАВ совершенно недостаточны. Тем не менее, эти механизмы важны для разработки технологий на основе гидратов и поэтому заслуживают дальнейшего внимания.

4. Некоторые добавки могут оказывать двойное действие на зародышеобразование газогидратов, включая промотирование и ингибирование, что зависит от их концентрации в растворах и степени недогрева. Однако в промышленном производстве следует избегать двойных эффектов, которые увеличивают риск неправильного определения дозировки добавок. Например, некоторые новые разработанные ингибиторы показывают хорошие результаты в лабораторных условиях, но отрицательно влияют на образование гидратов газа в крупномасштабных контурах потока. Следовательно, очень важно выяснить механизм двойного действия добавки, а также взаимосвязь между дозировкой добавки и эффективностью. В этом аспекте молекулярное моделирование будет играть все более важную роль в будущем.

Ещё одним важным, но проблематичным вопросом являются гидратообразование в вечной мерзлоте, которое чрезвычайно чувствительно к тепловым воздействиям

из-за глобального потепления, сезонных изменений, геотермальных потоков и деятельности человека. Повышение температуры может привести к разложению гидратов и, как следствие, к изменению механических и термических свойств мерзлых гидратосодержащих отложений, создавая серьезные геологические опасности, таких как выброс метана. Для этого необходимы особые методики борьбы, не подразумевающие нагревов, либо других тепловых воздействий, и соответственно особых методик [13, 34].

Существуют сложности также в области взаимодействия гидратов с другими веществами, например гидратно-парафиновые пробки.

В настоящее время большинство исследований сосредоточено на предотвращении или смягчении последствий образования гидратных пробок и разработка моделей, которые могут прогнозировать риск потенциальной закупорки трубопроводов, но исследования мер, предпринятых после образования пробки, отсутствуют.

В последнее время научное сообщество обобщило традиционные предложения по обработке газогидратных пробок в трубопроводах, но могут потребоваться более эффективные меры для восстановления потока после образования смешанных гидратно-парафиновых пробок [30].

Проблемы в области предотвращения/борьбы с гидратообразованиями

Теперь перейдем к вопросам в области предотвращения и борьбы с образовавшимся гидратом. Самым популярным, а, следовательно, наиболее исследуемым методом как предотвращения, так и борьбы является применение химических средств, то есть ингибиторов.

В целом, несмотря на некоторые достижения в области технологических решений для борьбы с гидратами, основной упор в литературе идет на ингибиторы или сходные по характеристикам и воздействию вещества.

Рассмотрим методику сравнения технологических и химических методов между собой предложенную на серии конференций «IOP: Материаловедение и инженерия» [41].

Методика заключается в следующих критериях оценивания: экономический, воздействие на здоровье человека; экологический (ущерб природе в результате аварии); температурный критерий (эффективность метода при различных температурных условиях, от низких к высоким температурам). В ходе анализа предполагалось, что все критерии равны. Результаты представлены на рисунке 5.

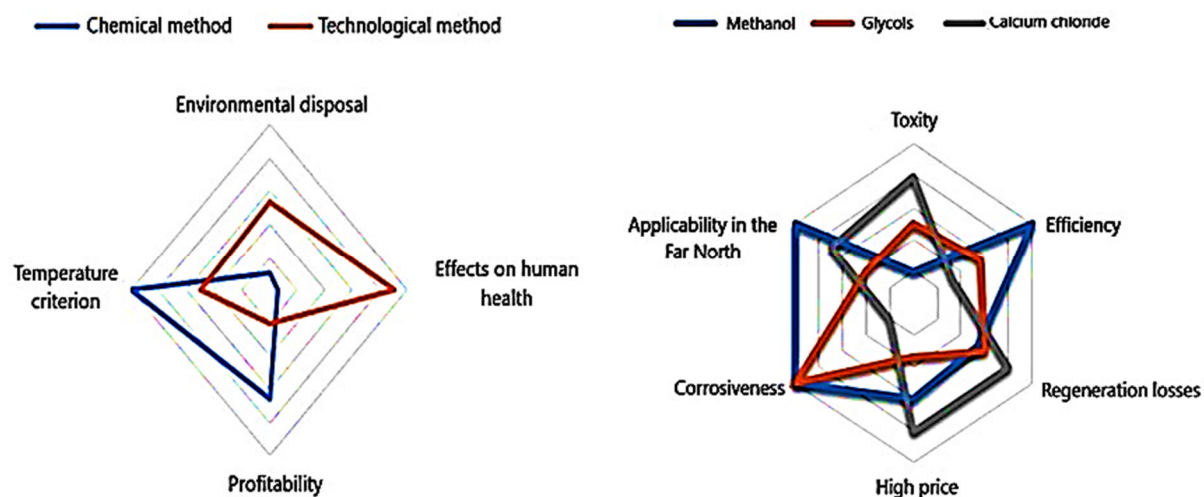


Рисунок 5 – Анализ методов борьбы с гидратообразованием [41]

Рисунок 6 – Результаты анализа [41]

Температурный критерий был сформирован таким образом, что использование химического метода возможно как при крайне отрицательных, так и при крайне положительных температурах, а технологического – только при крайне положительных.

На основании данного сравнительного анализа можно сделать вывод, что при учёте всех критериев оценки эти методы примерно эквивалентны. Однако следует отметить, что на современном этапе в России ключевым фактором выбора метода борьбы с гидратообразованием является температура, так как большая часть добычи углеводородов происходит в суровых климатических условиях.

Проведём сравнительный анализ используемых на практике ингибиторов. На рисунке 6 представлены диаграммы сравнительного анализа ингибиторов по различным параметрам. Каждый параметр оценивался по 5-балльной шкале: 1 балл – неудовлетворительно, 5 баллов – отлично.

По рисунку 6 можно сказать, что наиболее предпочтительным ингибитором является метанол (наибольшая площадь рисунка).

Таким образом, в ходе проведенной исследовательской работы была предложена карта Российской Федерации, на которой отмечены зоны наиболее оптимального применения химических (зона А) и технологических (зона Б) методов (рис. 7).

Комплексное сравнение химических и технологических методов показывает, что технологический метод является наиболее экологичным, но в то же время значительно дороже химического и значительно менее эффективен при низких температурах.

Тем самым прогнозируется, что в течение следующих 5 лет доля использования химических методов значительно перевесит технологическую долю, соответственно новые разработки ведутся преимущественно в перспективной области. Поэтому рассмотрим основные проблемы в химических областях борьбы с гидратообразованием.

Основной тренд в данной области задаёт Китай, как видно на рисунке 8.

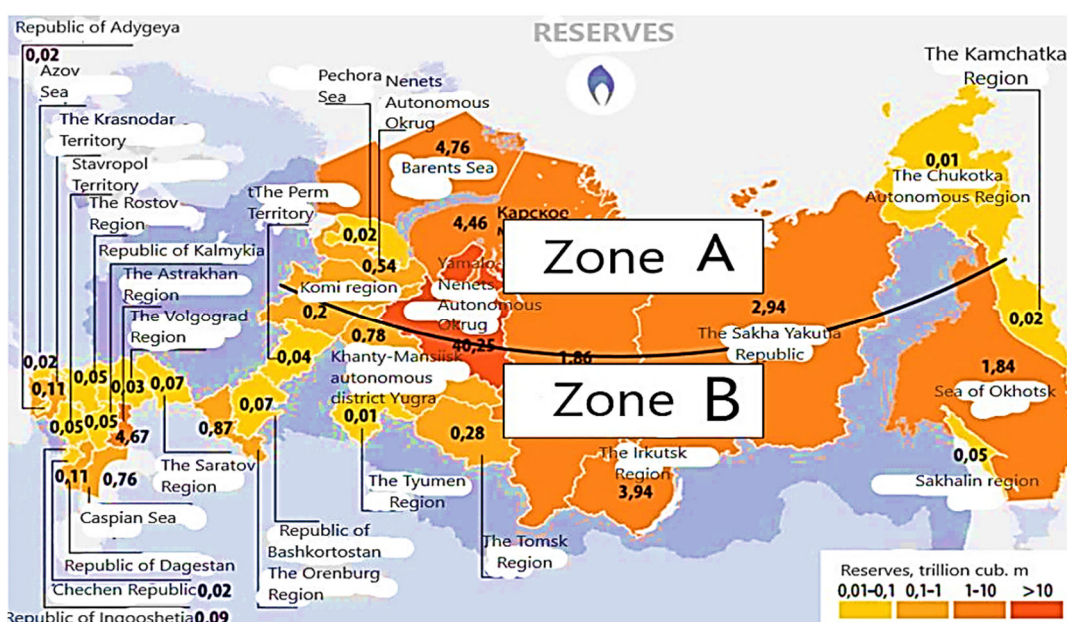


Рисунок 7 – Карта распределения объёмов добычи углеводородов в Российской Федерации [41]

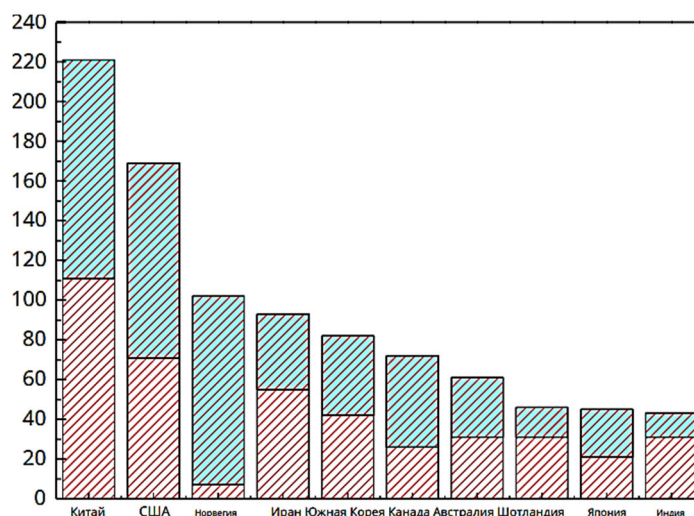


Рисунок 8 – Количество опубликованных статей об ингибиторах газогидратов с 2000 года в десятке лучших стран в базе данных Web of Science (высота столбца – общее количество статей об ингибиторах газогидратов, а голубая часть – это количество статей об ИИ) [32]

Для предотвращения блокировки оборудования газовым гидратом одним из наиболее широко используемых методов является закачка некоторых органических ингибиторов (MeOH, EtOH и MEG). Потому что присутствие органических ингибиторов может снижать активность воды, тем самым сдвигая условия равновесия гидратов в сторону более низких температур и более высоких давлений, что в конечном итоге тормозит образование гидратов. В то же время ингибирование этих ингибиторов образования гидратов будет усиливаться по мере увеличения объема закачки. Поэтому исследования фазовых равновесий газовых гидратов в присутствии органических ингибиторов необходимы для управления гидратами, обеспечения потока и некоторых связанных исследований.

К настоящему времени опубликовано большое количество данных о фазовом равновесии газогидратов в водных растворах органических ингибиторов с различной концентрацией, которые помогают точно понять поведение гидратной фазы. Как правило, надёжные экспериментальные данные используются для модификации моделей равновесия гидратов с целью повышения точности. Наоборот, ненадёжные данные могут ввести в заблуждение при изучении поведения гидратной фазы и даже привести к предложению малоэффективной модели. Однако лишь немногие экспериментальные исследования оценивали надёжность измеренных данных на основе термодинамического или любого другого анализа. После введения первого критерия термодинамической согласованности, все больше и больше исследований сосредоточено на надёжности равновесия [23].

Понимание механизма взаимодействия ингибитора и гидрата очень важно для разработки новых ингибиторов. Однако до сих пор многое неясно. В качестве ингибитора могут быть использованы различные по строению полимеры и молекулы, все они содержат гидрофильные части и гидрофобные части, но их структуры не похожи друг на друга, например размер и форма боковых групп, длина гидрофобной боковой цепи, расстояние между гидрофобными группами, степень полимеризации и универсальный мономер сополимеров, связь которых с ингибирующими эффектами доказана экспериментально. Но как он работает и его механизм не ясен. Для решения этих проблем необходимы дальнейшие исследования и моделирование методом МД.

Хотя коммерческие органические ингибиторы способны эффективно устранять риск образования гидратов в нефтепроводах, их высокая летучесть и опасность для окружающей среды ограничивают их применение. Стремление к новым THI, помимо органических, жизненно важно для поддержания экологических и экономических аспектов борьбы с гидратообразованием. Таким образом, исследования перемещаются в сторону нелетучих и относительно биоразлагаемых химических веществ, т.е. ионных жидкостей (ИЖ), аминокислот и биомолекул [26].

Для преодоления этих проблем в последние годы крупнейшими западными нефтяными и химическими компаниями успешно разрабатываются и внедряются низкодозируемые ингибиторы гидратообразования (Low dosage hydrate inhibitors (LDHIs)), позволяющие существенно сократить капитальные вложения и операционные издержки при строительстве и эксплуатации нефте- и газотранспортных систем. LDHI бывают двух типов, а именно ингибиторы кинетических гидратов (KHI) и антиагломеранты (AA) [51].

Чтобы разработать эффективный ингибитор гидратообразования, очень важно определить решающие факторы, влияющие на ингибирование гидратообразования.

Рисунок 9 включает в себя факторы, влияющие на ингибирование гидратообразования. Он показывает, что длина алкильной цепи и концентрация ингибитора являются факторами, влияющими на дизайн KHI или THI. Кроме того, распределение заряда и способность соединения к образованию водородных связей также являются одними из наиболее важных аспектов, влияющих на эффективность ингибирования гидратов, поскольку способность к образованию водородных связей в первую очередь способствует процессу ингибирования, как также упоминается. Высокая поверхностная адсорбция также является хорошим показателем для определения эффективности ингибитора KHI.

При этом важно понимать новое направление в области ингибиторов гидратообразования, а именно экологически приемлемые ингибиторы.

Ингибиторы гидратов обычно представляют собой заряженные или полярные соединения, такие как электролиты, спирты и гликоли, которые классифицируются как термодинамические ингибиторы гидратов. Было доказано, что среди этих типичных ингибиторов наиболее эффективными являются метанол и моноэтиленгликоль. С другой стороны, в отличие от термодинамических ингибиторов, кинетические ингибиторы гидратообра-

зования (обычно водорастворимые полимеры) не оказывают значительного влияния на кривую равновесия давления (P) и температуры (T) гидрата в сторону области, безопасной для гидратообразования. Тем не менее, они показывают эффект временной задержки роста кристаллов гидратов, в которых применяется ингибирование гидратов.

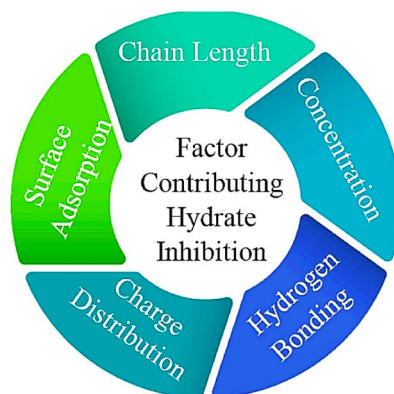


Рисунок 9 – Факторы, влияющие на процесс ингибирования газогидратов [26]

Некоторые поверхностно-активные вещества действуют как антиагломераты, образуя агрегаты, оставляя частицы гидрата в виде мельчайших частиц и препятствуя их росту внутри трубопровода. Такие традиционные ингибиторы вводятся в больших количествах во время эксплуатации трубопровода, и риск утечки токсичных материалов в окружающую водную систему высок и представляет опасность для среды обитания. Поэтому чтобы предотвратить опасность для окружающей среды из-за чрезмерного использования высокотоксичных химических веществ в трубопроводах, научные круги и промышленность искали экологически безопасные химические вещества для замены токсичных. Он также направлен на снижение стоимости вмешательства в случае, если трубопровод подвержен риску гидратообразования, за счет уменьшения количества используемых реагентов, а также снижения или устранения стоимости восстановления закачиваемых реагентов в трубопровод. Поиск альтернативных термодинамических и кинетических ингибиторов, таких как мочевина, хитозан, белки, а синтетические биомолекулы использовались в качестве ингибиторов газогидратов в последние годы в качестве альтернативных ингибиторов для решения вышеупомянутых проблем.

Новым и перспективным направлением в данной области можно считать аминокислоты, которые являются модельными соединениями белков, и также встречаются в генетическом кодировании в качестве фундаментальных строительных блоков известных форм жизни на нашей планете. Кроме того, аминокислоты также использовались в качестве ингибиторов коррозии из-за их незначительного негативного воздействия на водные системы [1].

Способность аминокислоты к электростатической силе притяжения может влиять на структуру жидкой воды и может приводить к предотвращению образования водородных связей во время образования гидратной оболочки вокруг гидратообразователя и молекулы газа – гостевой молекулы. Методом спектроскопии было доказано, что гидрофильные или гидрофобные фрагменты разрушают или укрепляют водные структуры [1].

Существуют и другие проблемы. Одной из потенциальных проблем при добыче нефти и газа являются соли в пластовой воде, которые во время транспортировки выпадают в осадок и откладываются в трубопроводах. Солевые отложения, особенно отложения галита, представляют собой наиболее сложную проблему образования отложений, встречающуюся в газодобывающих скважинах, рассолах с высоким общим содержанием растворенных твердых веществ (TDS) и в резервуарах с высоким давлением и температурой. Добавление ингибиторов, таких как MeOH, МЭГ и ТЭГ, может быть выгодным решением для предотвращения образования гидратов, но неблагоприятно влияет на растворимость солей в попутных соляных растворах, способствуя образованию накипи галита, особенно в соляных растворах с высоким содержанием TDS. Однако МЭГ и ТЭГ менее вредны для образования накипи, чем MeOH, который не является предпочтительным в рассолах с высоким TDS из-за образования галита. Следовательно, необходимо найти решение, уравнивающее обе проблемы [25].

Перспективные решения и направления в области прогнозирования и моделирования гидратообразования

Существует много вариантов перспективных направлений в области обнаружения, моделирования и борьбы с гидратными объектами.

Для разработки методов борьбы с гидратными отложениями просто необходимо моделировать различные условия. В последнее время на морских месторождениях Китая столкнулись с явлением гидратообразования в переходной фазе, как на рисунке 10.

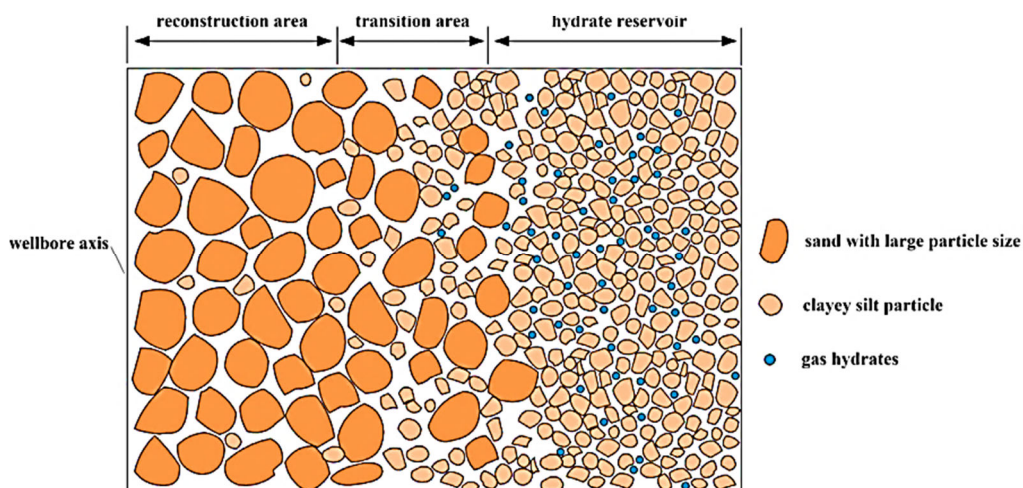


Рисунок 10 – Слоистая структура пласта NGH при использовании метода ГРП и заполнения песком [36]

В переходной зоне содержание мелких частиц постепенно увеличивается по мере удаления от оси ствола скважины, в конечном итоге до точки, где песок отсутствует.

Исследователи пришли в результате экспериментов к тому, что процесс гидратообразования можно разделить на следующие четыре стадии в зависимости от изменения давления и температуры: стадия падения температуры (S1), стадия быстрого гидратообразования (S2), стадия медленного гидратообразования (S3) и стадия завершения гидратообразования. этап (S4). В S1 давление в реакторе постепенно снижалось из-за снижения температуры в реакторе. В S2 температура и давление соответствовали условиям образования гидрата. В это время высокое давление в реакторе увеличивало движущую силу образования гидрата, так что скорость образования гидрата была выше, а давление в реакторе снижалось быстрее. Температура в реакторе несколько повысилась из-за экзотермических особенностей образования гидратов. В S3 давление падало медленно, и скорость гидратообразования уменьшалась; таким образом, температура постепенно снижалась под влиянием охлаждающего действия воздушной бани. В S4 движущая сила гидратообразования уменьшилась из-за перепада давления, и гидратные пленки перекрыли контакт газа с водой.

Таким образом, пришли к подтверждению, что в случае фазового перехода кривые фазового равновесия гидратов в случаях как при добавлении песка с массовой долей 30 % или 50 % были близки к показателям объемного гидрата в чистой воде при более низких температурах. С повышением температуры кривые фазового равновесия постепенно приближались к таковым для гидратов в глинисто-алевритовых отложениях [36].

В области прогнозирования гидратов также существуют перспективные исследования. В последнее время были проведены долгосрочные исследования в стране и за рубежом по прогнозированию условий гидратообразования, а для эффективных схем контроля гидратообразования, было предложено и применено несколько термодинамических моделей прогнозирования условий гидратообразования при разработке природного газа в стране и за рубежом.

Был построен метод численного моделирования гидратообразования при глубоководном бурении и спрогнозировали объем образования и степень гидратации кольцевого пространства ствола скважины, введя степень плотности переохлаждения для характеристики возможности гидратообразования. Был произведен вывод, что на основе уравнения состояния CPA и модели vdW-P прогнозирование условий образования кислых газовых

гидратов имеет хорошее применение на месторождениях газа, объясняя параметры бинарного взаимодействия или параметры ассоциации в полярных молекулах, таких как H_2S , и в таком случае предполагается, что это решит сложную задачу прогнозирования условий газогидратообразования в сверхглубоких высоконапорных серосодержащих газовых скважинах, таких как на северо-западе провинции Сычуань [22].

В связи с развитием технологий существуют также и прогрессивные методики по обнаружению газогидратов. Одной из таких является решение по обнаружению гидратов на основе искусственной нейронной сети (ИНС) [3].

Цель исследования состояла в том, чтобы разработать точную, стабильную и надёжную структуру на основе ИНС. Было изучено несколько архитектур. Наконец, представлены модель нейросетевой авторегрессии X (NNARX) с экзогенным вводом и модель ошибки вывода нейронной сети (NNOE).

Для обучения сетей требовалось несколько независимых наборов данных. Ранее отобранные необработанные данные были масштабированы и нормализованы. Полученные данные использовались для создания трех обучающих, проверочных и тестовых наборов данных для сетей.

Окончательные версии решений для прогнозного обнаружения на основе ИНС были выбраны после расширенных процессов сравнения. В первом подходе использовались NNARX и NNOE. Во втором подходе использовался только NNARX. В обоих случаях несколько сетей обучались с использованием разных наборов данных. Для первого решения для прогнозирующего обнаружения на основе нейронной сети сравнивались 12, а для второго – 6 сетей и выбирался лучший. В обоих случаях относительно небольшие и простые сети дали наилучшие результаты. Наконец, прогностические решения были сравнены.

В качестве входных данных в первом методе использовалось значение измерения перепада давления от датчика PT2 или PT3, в зависимости от того, в каком отрезке трубы образовался гидрат. После появления в газовом потоке молекул газового гидрата давление в сечении трубы возрастало, так как агломерированный гидрат уменьшает площадь поперечного сечения трубопровода. Поэтому очень важно быстрое обнаружение газогидратов. С практической точки зрения наиболее ценную информацию о процессах в трубе дает перепад давления. Таким образом, этот параметр использовался как входное значение системы сигнализации.

Наиболее важными при обучении нейронных сетей можно считать следующие входные данные [4]:

- температура почвы;
- давление в трубопроводе;
- частота впрыска;
- химический состав ингибитора (если использовался).

Перспективные направления в области борьбы с гидратообразованием

Как было выяснено ранее, химические методы борьбы с гидратообразованием перспективнее и изученнее, поэтому для начала рассмотрим перспективные технологические решения, всего можно выделить 2 особых направления, оба связанных с термоконтролем.

Первый вариант специальные установки теплового газодинамического воздействия для предотвращения гидратообразования, схема экспериментального стенда представлена на рисунке 11.

В результате экспериментов, проводимых на стенде, можно сделать следующие выводы [40]. Экспериментальный стенд показал эффективность практического применения аэромеханического метода воздействия для предотвращения гидратообразования. В результате проведенных экспериментов получены оптимальные термобарические параметры для проведения дальнейших исследований и выдачи рекомендаций для промышленного образца модульной вставки борьбы с гидратообразованием. Модернизирован и автоматизирован экспериментальный стенд, изучены основные зависимости и степени их влияния на технологические параметры.

Второй вариант – это разработки в области активной термозащиты, которая в том числе поможет контролировать процессы в области гидратообразования.

Активная термозащита поддерживает заданную (исходную) отрицательную температуру ММП на протяжении всего периода эксплуатации скважины. Яркими примерами являются постоянная циркуляция специального хладоносителя за эксплуатаци-

онной колонной или закачка кипящих хладагентов в межтрубное пространство. Циркуляция хладагента внутри трубы и промораживание ММП происходит, когда температура окружающей среды опускается ниже температуры грунта, где расположен испаритель.

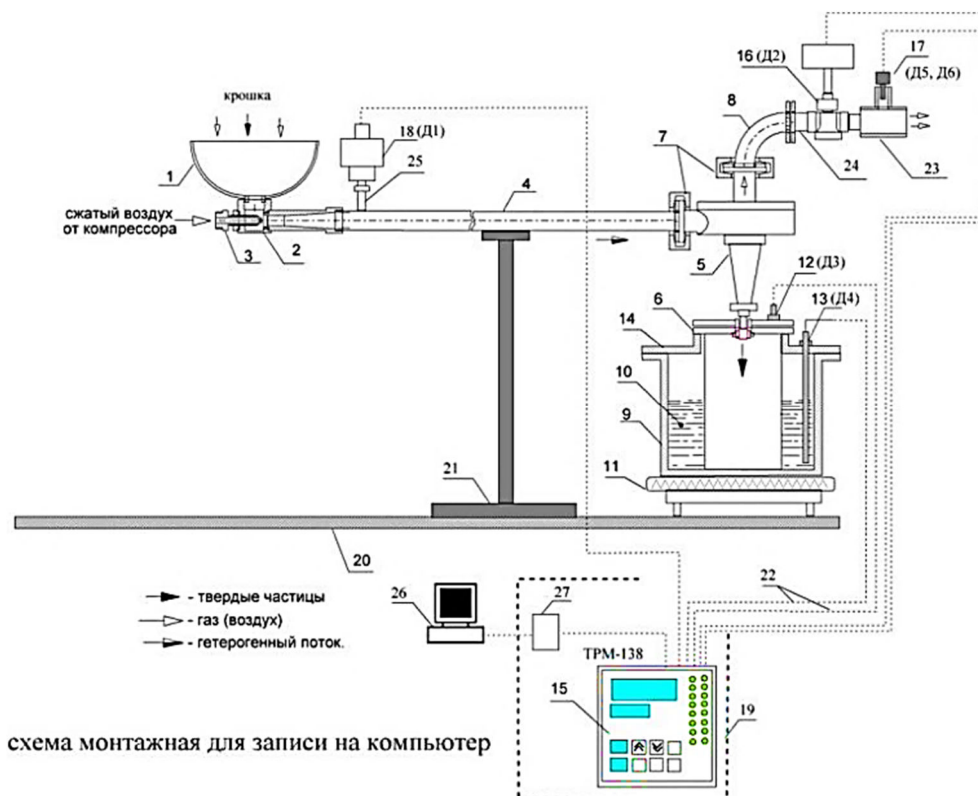


Рисунок 11 – Схема экспериментальной установки [40]

Для промораживания ММП в зимний период вокруг скважины, опор или иных сооружений, расположенных в ММП, уже могут быть установлены парожидкостные термостабилизаторы.

Для обеспечения работы термостабилизатора необходимо, чтобы возник перепад давления между испарителем и конденсатором: максимальный капиллярный напор должен превысить полное давление в трубе.

К сожалению, приведенный анализ существующих математических моделей влияния процесса строительства и эксплуатации скважин на растепление многолетнемерзлых пород показал, что методика расчетов по определению величины теплового потока от скважины, оборудование которой оснащено термоэлектрическими элементами, отсутствует.

Интересным и новым решением на границе технологического и химического метода можно назвать исследования по автоматизации химического воздействия, такие как системы впрыска ингибиторов.

На данный момент существует прототип установленной на месторождении системы впрыска ингибитора с электроприводом и комплексным решением для телеметрии [5].

Система телеметрии состоит из двух типов блоков: А) центральной системы и Б) удалённой системы. Два устройства системы обмениваются данными через GPRS в виртуальной частной сети (VPN). VPN позволяют шифровать личные данные и безопасно передавать их по общедоступным сетям. VPN – это сеть, которая расширяет выделенные соединения между удаленными филиалами или удаленный доступ к мобильным пользователям через общую инфраструктуру. В системе используется модель клиент-сервер, в которой установленные на местах системы являются клиентами, а центральная система – сервером. Модель телеметрии можно рассмотреть на рисунке 12.

Центральный блок представляет собой высокопроизводительный серверный компьютер. За работу с клиентами программы отвечает специальное программное обеспечение. Один сервер может обслуживать сразу несколько клиентов, поэтому области можно формировать.

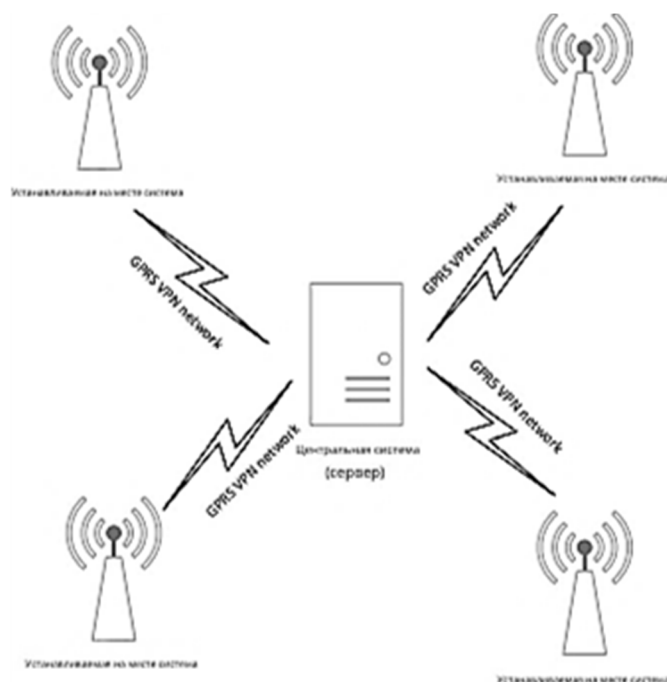


Рисунок 12 – Архитектура системы на основе модели клиент-сервер [5]

Связь сервер-клиент основана на протоколе TCP/IP. На центральном сервере входящие данные принимаются и обрабатываются скриптом CLI PHP. Блок схему решения можно увидеть на рисунке 13.

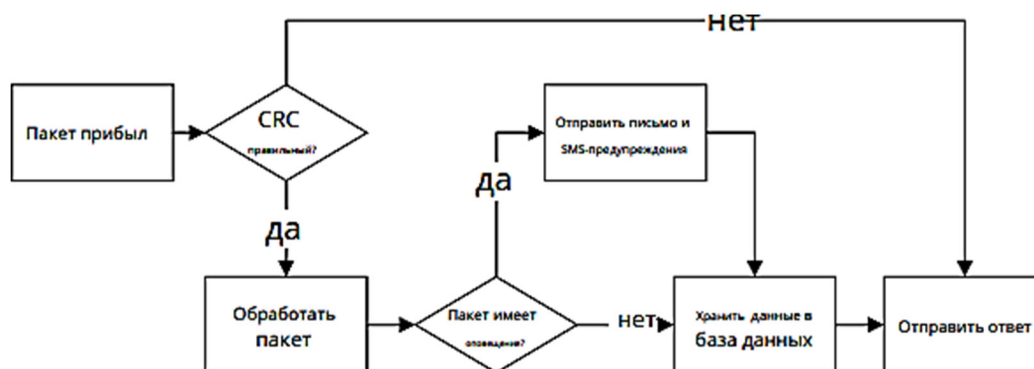


Рисунок 13 – Упрощённая блок-схема серверной программы [5]

Прежде всего, скрипт проверяет код CRC в конце пакетов TCP/IP. Если это не так, пакет отбрасывается. Если CRC-код в пакете совпадает с данными, рассчитанными сервером, пакет приходит корректно. Существует два типа пакетов: пакет данных и пакет предупреждения. Если пакет является пакетом данных, он состоит из данных датчика и хранится в базе данных. Если пакет представляет собой пакет предупреждений, сценарий обработки отправляет предупреждения (по электронной почте или SMS) перед сохранением. На рисунке 13 показан поток обработки данных на стороне сервера. Если данные успешно сохранены, в удалённую систему отправляется подтверждение. Удалённая система хранит данные до тех пор, пока не придёт проверочное сообщение.

Система, которая была описана выше, подходит для мониторинга и предотвращения образования гидратных пробок на венгерских газовых месторождениях. Он может измерять несколько параметров газовых скважин и легко расширяется с помощью других датчиков или модулей. После первых испытаний есть несколько результатов измерений и опыта в этой области.

В последние годы было проведено множество исследований низкодозированных ингибиторов гидратации (LDHI) для предотвращения гидратации: кинетических и антиагломератных ингибиторов. В качестве кинетических ингибиторов малодозовой гидратации используют полимеры, среди которых наиболее широко изученными со-

единениями являются поливинилпирролидон, поливинилкапролактан и полиэтиленоксид. В настоящее время проводятся исследования добавок, проявляющих синергетический эффект с кинетическими ингибиторами. Механизм ингибирующего действия этих веществ до конца не изучен. Кинетические ингибиторы гидратообразования задерживают зарождение и рост гидратов на определённое время, влияют на равновесные условия гидратации и создают зону гидратоустойчивости [8].

По мнению некоторых исследователей, применение этих ингибиторов позволяет снизить температуру гидратации на 11°C при массовой доле ингибитора менее 0,3 %. Однако некоторые компании, такие как Exxon, проводили эксперименты с этим типом ингибиторов в процессе эксплуатации, и они пока не нашли практического применения в газовой промышленности.

Альтернативой кинетическим ингибиторам являются антиагломераты – поверхностно-активные вещества. Данные исследователей показывают, что добавки ПАВ в концентрации 0,1 % не изменяют равновесных условий гидратообразования. Но в их присутствии скорость роста гидратов увеличивается в сотни раз на стадии массовой кристаллизации и образуются пористые гидраты.

К одному из наиболее перспективных классов LDHs относятся антиагломераты (AAs), выгодно отличающиеся высокой эффективностью при очень низких рабочих концентрациях (0,1–0,5 %). Не препятствуя формированию газогидратных частиц, AAs предотвращают их агломерацию и аккумуляцию в большие гидратные массы, способные к закупорке скважин и трубопроводов. Основным коммерческим классом AAs являются четвертичные аммонийные соли, содержащие два или более $\text{C}_4\text{--C}_6$ алкильных фрагмента. Уменьшение или увеличение цепи алкильных заместителей ведёт к практически полной потере противогидратной активности [51].

Кинетические ингибиторы и их сложные смеси недостаточно активны для широкого применения. Другие исследования показывают, что низкие дозы ингибиторов успешно используются в нефтегазовой промышленности [8].

В настоящее время исследователи работают над созданием соединений, содержащих группы ингибитора гидратообразования и ингибитора коррозии, соединённые вместе для образования единого соединения двойного назначения, обеспечивающего требуемое эффективное использование. Базовые полимеры модифицированы включением полисинтетических групп ингибиторов коррозии, которые подавляют коррозию, поскольку известно, что эти группы сильно взаимодействуют с металлическими поверхностями.

Катионная часть относительно меньше взаимодействует с поверхностью металла, поэтому в сочетании с группами ингибиторов коррозии она выступает от поверхности. Исследователи использовали группу Vcar из PVCar для ингибирования гидратов, а акриловую кислоту использовали для объединения с группами ингибиторов коррозии, включая группы четвертичного аммония, имидазола, таурина и фосфоновой кислоты. Сополимеры, используемые для применения GHCl , представляют собой новую область исследований в области обеспечения потока [26].

В области использования экологических ингибиторов исследователи значительно продвинулись в использовании аминокислот, причем важно отметить, что аминокислоты могут выступать и как термодинамические ингибиторы, так и как кинетические ингибиторы [1].

Преимуществом аминокислот можно назвать наименьшую доступность боковой цепи, которая позволяет им полностью смешиваться с молекулами воды, и именно поэтому метильная группа аланина не оказывает заметного действия. Таким образом, глицин и аланин проявляют аналогичные термодинамические характеристики ингибирования. Полученные различными исследователями результаты термодинамического ингибирования согласуются с утверждениями:

- более высокая концентрация аминокислот улучшает эффективность ингибирования гидратов
- аминокислоты с пределами растворимости, для которых концентрации, превышающие предел растворимости в воде, оставляют нерастворённые частицы и приводят к осаждению из водной фазы, и, таким образом, не принимают участия в процессе ингибирования и не показывают заметных различий на кривой равновесия давления и температуры гидрата, полученной для насыщенных или перенасыщенных водных растворов аминокислот;
- глицин и аланин были идентифицированы как потенциальные ингибиторы гидратов природного газа для целей термодинамического ингибирования гидратов.

В качестве кинетического ингибитора аминокислоты также имеют перспективы.

Кинетическое ингибирование гидрата также было исследовано путём наблюдения за изменением временной задержки, которая имеет место во время образования гидрата в экспериментальной установке. Как и эксперименты по термодинамическому торможению, эксперименты по кинетическому торможению также проводились при различных давлениях, что соответствует широкому диапазону реальных условий эксплуатации трубопровода. Каждая аминокислота в количестве 1 % обладает способностью изменять временную задержку от сплошной линии, кроме гистидина. При более низких давлениях ($P < 40$ бар) фенилаланин обеспечивает максимальную задержку по сравнению с другими ингибиторами, и тенденция смещения задержки по времени наблюдается как фенилаланин > аспарагин, глицин, аланин > гистидин.

Аспарагин показывает значительную временную задержку образования гидрата при 56 бар и 110 бар, тогда как незначительную задержку времени наблюдали при давлении 75 и 95 бар. Также наблюдались некоторые точки, в которых нельзя было получить какие-либо конкретные тренды временной задержки. Повышенное количество аминокислоты не оказывает существенного влияния на эффект временной задержки, несмотря на использование ингибитора в многократно больших дозах.

Исследователи представили результаты моделирования и экспериментальные исследования кинетического ингибирования, в которых используются различные аминокислоты, подчеркнув, что глицин и аланин обеспечивают заметное кинетическое ингибирование.

Заключение

В заключении хотелось бы отметить нарастающую роль в исследовании способов разложения гидратов, проблем их образования и прогнозирования. Оценка техногенных гидратов в нефтяной и газовой промышленности в основном негативна. Их отложение в призабойных зонах и стволах скважин осложняет добычу углеводородов, уменьшая их дебиты. В системах сбора нефти и газа гидраты при определенных термобарических условиях отлагаются на стенках трубопроводов и повышают их гидравлическое сопротивление, тем самым увеличивая энергетические затраты. Присутствие гидратов в потоках извлекаемого из недр флюида повышает износ сборных коллекторов, уменьшая их ресурс. В установках промышленной подготовки углеводородов (например, в теплообменном оборудовании, сепараторах, дросселирующих устройствах, эжекторах) гидратоотложение ухудшает технологические процессы. Образование гидратов в машинах и агрегатах (например, компрессорных, детандерных) систем сбора и подготовки приводит к авариям. В трубопроводах, транспортирующих углеводородные газы, отложение гидратов уменьшает эффективность работы [39].

В итоге можно заключить, что:

1. В области изучения строения гидратов можно заметить проблемы с исследованием структур, кроме первой. Также слабо изучены многие особенности поведения гидрата в неравновесных и фазовых условиях, а также состояния гидратов в виде плёнки или других нехарактерных образованиях. Требуется более глубокое изучение и исследования в данной области.

2. В исследовании было рассказано о сравнительно новой системе моделирования гидратов с целью прогнозирования температуры образования гидратов природного газа с помощью метода опорных векторов наименьших квадратов (LSSVM). Входной параметр выбирается с учетом типа строения гидратов. Статистический параметр показал, что алгоритм LSSVM может давать более точные прогнозы для гидратов природного газа. Примененная модель LSSVM дала более низкую СКО по сравнению с результатами предыдущих исследований. Чем ниже MSE, тем выше точность применяемой модели LSSVM. Кроме того, примененная модель также сравнивалась с результатами прогнозирования эмпирических корреляций, доступными в литературе. Эта модель LSSVM дала хорошие прогнозы температур гидратообразования гидратов газовых смесей, а также низкую среднеквадратичную ошибку (MSE) по сравнению со MSE, полученной с помощью корреляций. Это исследование может помочь в оценке температуры образования гидратов для инженеров с низкие зависимые параметры, которые будут полезным инструментом для нефтегазовой промышленности, а также химических предприятий, где существует вероятность образования гидратов в трубопроводах.

3. Перспективным методом в области обнаружения гидратов можно считать применение искусственного интеллекта. В процессе обучения должно использоваться

несколько нейронных сетей, в которых варьируется количество скрытых нейронов и величина задержки на входе и выходе.

4. В области технологических решений для решения проблем гидратообразования перспектив не намечается. Существуют разработки в области терморегуляции скважины, но данные исследования ведутся не в области борьбы с гидратообразованием.

5. Наиболее перспективным направлением изучения ингибиторов является способность аминокислот ингибировать газогидраты с точки зрения как термодинамического, так и кинетического ингибирования. Низкие концентрации аминокислот показали плохие термодинамические и кинетические характеристики ингибирования. При более высоких концентрациях некоторые аминокислоты показали незначительное улучшение ингибирования гидратации. Однако, когда аминокислоты были соединены с добавками синергетического действия, они продемонстрировали необычайно превосходный кинетический ингибирующий эффект, что объяснялось сложными взаимодействиями полученного комплекса соединений с окружающими молекулами воды.

6. В области технологий ингибирования перспектива отдается в области автоматизации уже существующих процессов, ярким примером которой является система, описанная в данном обзоре, которая подходит для мониторинга и предотвращения образования гидратных пробок на венгерских газовых месторождениях. Она может измерять несколько параметров газовых скважин и легко расширяется с помощью других датчиков или модулей. Поскольку это автономная система, энергоснабжение и ёмкость аккумулятора являются очень важными факторами, потому что, если у нас не будет достаточно энергии, система легко выйдет из строя.

Литература

1. Gas hydrates inhibition via combined biomolecules and synergistic materials at wide process conditions / T. Altamash [et al.] // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2017. – № 46. – P. 873–883. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.07.034>
2. Aromada S.A. Simulation of Hydrate Plug Prevention in Natural Gas Pipeline from Bohai Bay to Onshore Facilities in China / S.A. Aromada, B. Kvamme // *SNE Simulation Notes Europe*. – 2021. – № 31(3). – P. 151–157. – URL : <https://doi.org/10.11128/sne.31.tn.10576>
3. Bölkény I. Artificial neural network-based detection of gas hydrate formation / I. Bölkény // *Acta IMEKO*. – 2021. – № 10 (3). – P. 117–124. – URL : https://doi.org/10.21014/ACTA_IMEKO.V10 I3.1060
4. Bölkény I. Ai based detection of gas hydrate formation in the field / I. Bölkény, L. Czap // *Pollack Periodica*. – 2020. – № 15 (3). – P. 72–78. – URL : <https://doi.org/10.1556/606.2020.15.3.7>
5. Bölkény I. Prevention of Hydrate Formation on Gas Well / I. Bölkény, J. Konyha // *University of Miskolc*. – 2018. – URL : <https://doi.org/10.26649/musci.2015.013>
6. Bozorgian A. Prediction of Gas Hydrate Formation in Industries / A. Bozorgian, A. Azimi // *Progress in Chemical and Biochemical Research*. – 2020. – № 3 (1). – P. 31–38. – URL : <https://doi.org/10.33945/sami/pcbr.2020.1.4>
7. Fundamental mechanisms and phenomena of clathrate hydrate nucleation / J. Cui [et al.] // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. Chemical Industry Press. – 2019. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.12.016>
8. Efficiency evaluation of using highly mineralized reservoir waters for preventing hydrate formation of natural gas in the conditions of Zakhidno-Radchenkivske gas-condensate field / V. Dmytrenko [et al.] // *In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2021. – Vol. 628. IOP Publishing Ltd. – URL : <https://doi.org/10.1088/1755-1315/628/1/012015>
9. Evaluation on the natural gas hydrate formation process / S. Fang [et al.] // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2020. – № 28 (3). – P. 881–888. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.12.021>
10. Gaidukova O., Misyura S., Strizhak P. Key Areas of Gas Hydrates Study: Review // *Energies*. – 2022. – URL : <https://doi.org/10.3390/en15051799>
11. Hydrate plugging and flow remediation during CO₂ injection in sediments / J. Gauteplass [et al.] // *Energies*. – 2020. – № 13 (17). – URL : <https://doi.org/10.3390/en13174511>
12. Gas hydrates in sustainable chemistry / A. Hassanpouryouzband [et al.] // *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry. – 2020. – URL : <https://doi.org/10.1039/c8cs00989a>
13. An Experimental Investigation on the Kinetics of Integrated Methane Recovery and CO₂ Sequestration by Injection of Flue Gas into Permafrost Methane Hydrate Reservoirs / A. Hassanpouryouzband [et al.] // *Scientific Reports*. – 2019. – № 9 (1). – URL : <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52745-x>
14. Pore-scale study on methane hydrate formation and dissociation in a heterogeneous micromodel / Y. Ji [et al.] // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2021. – № 95. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.104230>

15. Gas Hydrate Formation Risk and Prevention for the Development Wells in the Lingshui Gas Field in South China Sea / D. Jiang [et al.] // *Geofluids*. – 2021. – URL : <https://doi.org/10.1155/2021/9122863>
16. Ke W. A review of gas hydrate nucleation theories and growth models / W. Ke, T.M. Svartaas, D. Chen // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2019. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.10.021>
17. Kiran B.S. Inhibition of Methane Hydrates Using Biodegradable Additives / B.S. Kiran, P.S.R. Prasad // *ACS Omega*. – 2021. – № 6 (12). – P. 8261–8270. – URL : <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06328>
18. Mathematical model of decomposition of methane hydrate during the injection of liquid carbon dioxide into a reservoir saturated with methane and its hydrate / M.K. Khasanov [et al.] // *Mathematics*. – 2020. – № 8 (9). – URL : <https://doi.org/10.3390/math8091482>
19. Application of statistical learning theory for thermodynamic modeling of natural gas hydrates / A. Kumari [et al.] // *Petroleum*. – 2021. – № 7(4). – P. 502–508. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2021.10.005>
20. Kuryakova T.A. Study on the nature of impurities in the circulating glycol solution at the installation of gas purification from acidic components / T.A. Kuryakova, N.G. Beregovaya // *Butlerov Communications*. – 2020. – № 62(5). – P. 51–57. – URL : <https://doi.org/10.37952/roi-jbc-01/20-62-5-51>
21. Characterizing key features in the formation of ice and gas hydrate systems / S. Liang [et al.] // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. Royal Society Publishing. – 2019. – URL : <https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0167>
22. Research on Prediction Methods of Wellbore Hydrate Formation of Ultra-Deep Gas Wells in Northwest Sichuan / Q. Liu [et al.] // *E3S Web of Conferences*. – 2021. – № 329. – P. 01076. – URL : <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202132901076>
23. Prediction of equilibrium conditions for gas hydrates in the organic inhibitor aqueous solutions using a thermodynamic consistency-based model / S. Li [et al.] // *Fluid Phase Equilibria*. – 2021. – P. 544–545. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113118>
24. Assessing thermodynamic models and introducing novel method for prediction of methane hydrate formation / M. Mohamadi-Baghmolaei [et al.] // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2018. – № 8(4). – P. 1401–1412. – URL : <https://doi.org/10.1007/s13202-017-0415-2>
25. Nasir Q. A review on the role and impact of various additives as promoters / inhibitors for gas hydrate formation / Q. Nasir, H. Suleman, Y.A. Elsheikh // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2020. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103211>
26. A perspective on dual purpose gas hydrate and corrosion inhibitors for flow assurance / A. Qasim [et al.] // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2019. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106418>
27. Prediction of natural gas hydrates formation using a combination of thermodynamic and neural network modeling / N. Rebai [et al.] // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2019. – № 182. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106270>
28. Sahith S.J.K. Investigation on gas hydrates formation and dissociation in multiphase gas dominant transmission pipelines / S.J.K. Sahith, S.R. Pedapati, B. Lal // *Applied Sciences (Switzerland)*. – 2020. – № 10 (15). – URL : <https://doi.org/10.3390/app10155052>
29. Савенок О.В. Использование колтюбинговых технологий для удаления гидратных пробок и растепления скважин / О.В. Савенок // *Булатовские чтения*. – 2017. – Т. 2. – С. 261–264.
30. Texture, composition and properties of plugs formed by carbon dioxide hydrate and wax / S. Skiba [et al.] // *Petroleum Exploration and Development*. – 2021. – № 48 (6). – P. 1462–1470. – URL : [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(21\)60302-6](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(21)60302-6)
31. Improvement of well flushing technology during drilling in permafrost / V.I. Sklyanov [et al.] // *Eurasian Mining*. – 2020. – № 2. – P. 42–45. – URL : <https://doi.org/10.17580/em.2020.02.10>
32. Wang Y. Reviews of gas hydrate inhibitors in gas-dominant pipelines and application of kinetic hydrate inhibitors in China / Y. Wang, S. Fan, X. Lang // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. Chemical Industry Press. – 2019. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.02.023>
33. Risk prediction of non-equilibrium formation of natural gas hydrate in the wellbore of a marine gas/water-producing well / N. Wei [et al.] // *Natural Gas Industry*. – 2021. – № 8(1). – P. 88–97. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2020.07.005>
34. Gas Hydrates in Permafrost: Distinctive Effect of Gas Hydrates and Ice on the Geomechanical Properties of Simulated Hydrate-Bearing Permafrost Sediments / J. Yang [et al.] // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 2019. – № 124 (3). – P. 2551–2563. – URL : <https://doi.org/10.1029/2018JB016536>
35. An integrated prediction model of hydrate blockage formation in deep-water gas wells / J. Zhang [et al.] // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2019. – № 140. – P. 187–202. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.05.039>
36. Characteristics of hydrate formation, decomposition, and phase equilibrium in the transition area formed by the high-pressure jet breaking and sand filling method / G. Zhang [et al.] // *Energy Reports*. – 2022. – № 8. – P. 312–321. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.11.261>

37. Бахтияров Р.Р. Альтернативный метод борьбы с гидратообразованием в установке редуцирования природного газа с выработкой сжиженного природного газа / Р.Р. Бахтияров, Е.М. Муфтахов // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2020. – № 2(124). – С. 91–99. – URL : <https://doi.org/10.17122/ntj-oil-2020-2-91-99>
38. Власов В.А. Упрощённая диффузионная модель образования газовых гидратов из льда / В.А. Власов // Международный журнал тепло- и массообмена. – 2021. – № 165. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120701>
39. Запорожец Е.П., Шостак Н.А. Оценка эффективности одно- и многокомпонентных антигидратных реагентов // Записки Горного института. – 2019. – Т. 238. – С. 423–429. – URL : <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.4.423>
40. Зятиков П.Н. Экспериментальное исследование метода тепловой газодинамики для предотвращения образования гидратов в газопроводах с использованием циклонов / П.Н. Зятиков, П.В. Волков, А.В. Большунов // Вестник Томского политехнического университета. Геоактивная инженерия. – 2020. – № 331 (11). – С. 20–29. – URL : <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/11/2882>
41. Проблемы образования гидратов при добыче нефтепродуктов из газоконденсатных скважин / О.С. Иванов [и др.] // Серия конференций IOP: Материаловедение и инженерия. – 2021. – № 1155(1). – С. 012075. – URL : <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1155/1/012075>
42. Исследование и разработка технических и технологических решений для эксплуатации нефтяных скважин с повышенным газосодержанием / М.И. Корабельников [и др.] // Материалы SOCAR. – 2021. – С. 31–40. – URL : <https://doi.org/10.5510/OGP2021SI200557>
43. Корякина В.В. Исследование процессов образования и разложения вторичных гидратов природного газа в эмульсиях нефти обратного типа / В.В. Корякина, М.Е. Семёнов, Н.С. Горохова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2019. – № 12-1. – С. 151–156.
44. Кусов Г.В. Методы предупреждения и ликвидации гидратообразования при эксплуатации газовых скважин на примере месторождения Узловое / Г.В. Кусов, О.В. Савенок // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2017. – № 2. – С. 82–108.
45. Достижения в изучении газовых гидратов с помощью диэлектрической спектроскопии / И. Лунев [и др.] // Молекулы. – 2021. – № 26(15). – URL : <https://doi.org/10.3390/molecules26154459>
46. Паникаровский Е.В. Повышение эффективности применения вспененных листов для удаления жидкости из газовых скважин / Е.В. Паникаровский, В.В. Паникаровский, Ю.В. Ваганов // Исследования нефти и газа. – 2019. – № 3. – С. 54–63. – URL : <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2019-3-54-63>
47. Прибрежный Л.Я. Оценка потенциального риска образования гидратов в приточных трубопроводах скважин / Л.Я. Прибрежный, А.В. Грицанчук // Научный вестник UNFU. – 2017. – № 27(1). – С. 145–147. – URL : <https://doi.org/10.15421/40270133>
48. Пудакова В.Е. Гидратообразование в нефтегазовой отрасли и методы борьбы с ним / В.Е. Пудакова, В.Г. Афанасенко, А.В. Рубцов // Известия ТулГУ. – 2021. – № 11. – С. 306–311. – URL : <https://doi.org/10.24412/2071-6168-2021-11-306-311>
49. Современные методы борьбы с гидратообразованием на газовых месторождениях / О.В. Савенок [и др.] // Булатовские чтения. – 2019. – С. 146–151.
50. Черкай З.Н. Технологические проблемы и основные положения методики инженерно-геокриологических исследований при строительстве и эксплуатации скважин в многолетнемерзлых породах / З.Н. Черкай, Е.Б. Гридина // Записки Горного института. – 2017. – Т. 223. – С. 82–85. – URL : <https://doi.org/10.18454/PMI.2017.1.82>
51. Шахмаев Р.Н. Изомеры 3-хлор-*n*, *n*, *n*-трис (3-метилбутил) проп-2-ен-1-амминийхлорида в качестве комплексных реагентов для нефтяных и газовых месторождений с антигидратным, антикоррозионным и бактерицидным действием / Р.Н. Шахмаев, А.С. Сунагатуллина, В.В. Зорин // ChemChemTech. – 2020. – № 63(6). – С. 80–84. – URL : <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206306.5969>
52. Яркеева Н.Р. К вопросу о методах борьбы с гидратообразованием на примере Уренгойского месторождения / Н.Р. Яркеева, Т.Ф. Акрамов // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2019. – № 1(117). – С. 37–44. – URL : <https://doi.org/10.17122/ntj-oil-2019-1-37-44>

References

1. Gas hydrates inhibition via combined biomolecules and synergistic materials at wide process conditions / T. Altamash [et al.] // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2017. – № 46. – P. 873–883. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.07.034>
2. Aromada S.A. Simulation of Hydrate Plug Prevention in Natural Gas Pipeline from Bohai Bay to Onshore Facilities in China / S.A. Aromada, B. Kvamme // SNE Simulation Notes Europe. – 2021. – № 31(3). – P. 151–157. – URL : <https://doi.org/10.11128/sne.31.tn.10576>

3. Bölkény I. Artificial neural network-based detection of gas hydrate formation / I. Bölkény // Acta IMEKO. – 2021. – № 10 (3). – P. 117–124. – URL : https://doi.org/10.21014/ACTA_IMEKO.V10I3.1060
4. Bölkény I. Ai based detection of gas hydrate formation in the field / I. Bölkény, L. Czap // Pollack Periodica. – 2020. – № 15 (3). – P. 72–78. – URL : <https://doi.org/10.1556/606.2020.15.3.7>
5. Bölkény I. Prevention of Hydrate Formation on Gas Well / I. Bölkény, J. Konyha // University of Miskolc. – 2018. – URL : <https://doi.org/10.26649/musci.2015.013>
6. Bozorgian A. Prediction of Gas Hydrate Formation in Industries / A. Bozorgian, A. Azimi // Progress in Chemical and Biochemical Research. – 2020. – № 3 (1). – P. 31–38. – URL : <https://doi.org/10.33945/sami/pcbr.2020.1.4>
7. Fundamental mechanisms and phenomena of clathrate hydrate nucleation / J. Cui [et al.] // Chinese Journal of Chemical Engineering. Chemical Industry Press. – 2019. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.12.016>
8. Efficiency evaluation of using highly mineralized reservoir waters for preventing hydrate formation of natural gas in the conditions of Zakhidno-Radchenkivske gas-condensate field / V. Dmytrenko [et al.] // In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – Vol. 628. IOP Publishing Ltd. – URL : <https://doi.org/10.1088/1755-1315/628/1/012015>
9. Evaluation on the natural gas hydrate formation process / S. Fang [et al.] // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2020. – № 28 (3). – P. 881–888. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.12.021>
10. Gaidukova O., Misyura S., Strizhak P. Key Areas of Gas Hydrates Study: Review // Energies. – 2022. – URL : <https://doi.org/10.3390/en15051799>
11. Hydrate plugging and flow remediation during CO₂ injection in sediments / J. Gauteplass [et al.] // Energies. – 2020. – № 13 (17). – URL : <https://doi.org/10.3390/en13174511>
12. Gas hydrates in sustainable chemistry / A. Hassanpouryouzband [et al.] // Chemical Society Reviews. Royal Society of Chemistry. – 2020. – URL : <https://doi.org/10.1039/c8cs00989a>
13. An Experimental Investigation on the Kinetics of Integrated Methane Recovery and CO₂ Sequestration by Injection of Flue Gas into Permafrost Methane Hydrate Reservoirs / A. Hassanpouryouzband [et al.] // Scientific Reports. – 2019. – № 9 (1). – URL : <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52745-x>
14. Pore-scale study on methane hydrate formation and dissociation in a heterogeneous micromodel / Y. Ji [et al.] // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2021. – № 95. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.104230>
15. Gas Hydrate Formation Risk and Prevention for the Development Wells in the Lingshui Gas Field in South China Sea / D. Jiang [et al.] // Geofluids. – 2021. – URL : <https://doi.org/10.1155/2021/9122863>
16. Ke W. A review of gas hydrate nucleation theories and growth models / W. Ke, T.M. Svartaas, D. Chen // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2019. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.10.021>
17. Kiran B.S. Inhibition of Methane Hydrates Using Biodegradable Additives / B.S. Kiran, P.S.R. Prasad // ACS Omega. – 2021. – № 6 (12). – P. 8261–8270. – URL : <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06328>
18. Mathematical model of decomposition of methane hydrate during the injection of liquid carbon dioxide into a reservoir saturated with methane and its hydrate / M.K. Khasanov [et al.] // Mathematics. – 2020. – № 8 (9). – URL : <https://doi.org/10.3390/math8091482>
19. Application of statistical learning theory for thermodynamic modeling of natural gas hydrates / A. Kumari [et al.] // Petroleum. – 2021. – № 7(4). – P. 502–508. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2021.10.005>
20. Kuryakova T.A. Study on the nature of impurities in the circulating glycol solution at the installation of gas purification from acidic components / T.A. Kuryakova, N.G. Beregovaya // Butlerov Communications. – 2020. – № 62(5). – P. 51–57. – URL : <https://doi.org/10.37952/roi-jbc-01/20-62-5-51>
21. Characterizing key features in the formation of ice and gas hydrate systems / S. Liang [et al.] // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. Royal Society Publishing. – 2019. – URL : <https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0167>
22. Research on Prediction Methods of Wellbore Hydrate Formation of Ultra-Deep Gas Wells in Northwest Sichuan / Q. Liu [et al.] // E3S Web of Conferences. – 2021. – № 329. – P. 01076. – URL : <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202132901076>
23. Prediction of equilibrium conditions for gas hydrates in the organic inhibitor aqueous solutions using a thermodynamic consistency-based model / S. Li [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2021. – P. 544–545. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113118>
24. Assessing thermodynamic models and introducing novel method for prediction of methane hydrate formation / M. Mohamadi-Baghmolaei [et al.] // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2018. – № 8(4). – P. 1401–1412. – URL : <https://doi.org/10.1007/s13202-017-0415-2>
25. Nasir Q. A review on the role and impact of various additives as promoters / inhibitors for gas hydrate formation / Q. Nasir, H. Suleman, Y.A. Elsheikh // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2020. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103211>

26. A perspective on dual purpose gas hydrate and corrosion inhibitors for flow assurance / A. Qasim [et al.] // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2019. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106418>
27. Prediction of natural gas hydrates formation using a combination of thermodynamic and neural network modeling / N. Rebai [et al.]// *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2019. – № 182. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106270>
28. Sahith S.J.K. Investigation on gas hydrates formation and dissociation in multiphase gas dominant transmission pipelines / S.J.K. Sahith, S.R. Pedapati, B. Lal // *Applied Sciences (Switzerland)*. – 2020. – № 10 (15). – URL : <https://doi.org/10.3390/app10155052>
29. Savenok O.V. Use of collubing technologies for removal of hydrate plugs and thawing of wells / O.V. Savenok // *Bulatov readings*. – 2017. – Vol. 2. – P. 261–264.
30. Texture, composition and properties of plugs formed by carbon dioxide hydrate and wax / S. Skiba [et al.] // *Petroleum Exploration and Development*. – 2021. – № 48 (6). – P. 1462–1470. – URL : [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(21\)60302-6](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(21)60302-6)
31. Improvement of well flushing technology during drilling in permafrost / V.I. Sklyanov [et al.] // *Eurasian Mining*. – 2020. – № 2. – P. 42–45. – URL : <https://doi.org/10.17580/em.2020.02.10>
32. Wang Y. Reviews of gas hydrate inhibitors in gas-dominant pipelines and application of kinetic hydrate inhibitors in China / Y. Wang, S. Fan, X. Lang // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. Chemical Industry Press. – 2019. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.02.023>
33. Risk prediction of non-equilibrium formation of natural gas hydrate in the wellbore of a marine gas/water-producing well / N. Wei [et al.] // *Natural Gas Industry*. – 2021. – № 8(1). – P. 88–97. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2020.07.005>
34. Gas Hydrates in Permafrost: Distinctive Effect of Gas Hydrates and Ice on the Geomechanical Properties of Simulated Hydrate-Bearing Permafrost Sediments / J. Yang [et al.] // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 2019. – № 124 (3). – P. 2551–2563. – URL : <https://doi.org/10.1029/2018JB016536>
35. An integrated prediction model of hydrate blockage formation in deep-water gas wells / J. Zhang [et al.] // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2019. – № 140. – P. 187–202. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.05.039>
36. Characteristics of hydrate formation, decomposition, and phase equilibrium in the transition area formed by the high-pressure jet breaking and sand filling method / G. Zhang [et al.] // *Energy Reports*. – 2022. – № 8. – P. 312–321. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.11.261>
37. Bakhtiyarov R.R. An alternative method to combat hydrate formation in a natural gas reduction unit with the production of liquefied natural gas / R.R. Bakhtiyarov, E.M. Muftakhov // *Problems of collection, preparation and transport of oil and oil products*. – 2020. – № 2(124). – P. 91–99. – URL : <https://doi.org/10.17122/ntj-oil-2020-2-91-99>
38. Vlasov V.A. A simplified diffusion model for the formation of gas hydrates from ice / V.A. Vlasov // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2021. – № 165. – URL : <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120701>
39. Zaporozhets E.P. Evaluation of the effectiveness of single- and multi-component anti-hydrate reagents / E.P. Zaporozhets, N.A. Shostak // *Zapiski Gornogo instituta*. – 2019. – Vol. 238. – P. 423–429. – URL : <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.4.423>
40. Zyatikov P.N. Experimental study of the method of thermal gas dynamics to prevent the formation of hydrates in gas pipelines using cyclones / P.N. Zyatikov, P.V. Volkov, A.V. Bolshunov // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geoactive engineering*. – 2020. – № 331(11). – P. 20–29. – URL : <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/11/2882>
41. Problems of hydrate formation during the extraction of oil products from gas condensate wells / O.S. Ivanov [et al.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2021. – № 1155(1). – P. 012075. – URL : <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1155/1/012075>
42. Research and development of technical and technological solutions for the operation of oil wells with high gas content / M.I. Korabelnikov [et al.] // *Materials of SOCAR*. – 2021. – P. 31–40. – URL : <https://doi.org/10.5510/OGP2021SI200557>
43. Koryakina V.V. Investigation of the processes of formation and decomposition of secondary hydrates of natural gas in oil emulsions of the reverse type / V.V. Koryakina, M.E. Semyonov, N.S. Gorokhova // *International Journal of Applied and Fundamental Research*. – 2019. – № 12-1. – P. 151–156.
44. Kusov G.V. Methods for preventing and eliminating hydrate formation during the operation of gas wells on the example of the Uzlovoe field / G.V. Kusov, O.V. Savenok // *Science. Technique. Technologies (polytechnic bulletin)*. – 2017. – № 2. – P. 82–108.
45. Achievements in the study of gas hydrates using dielectric spectroscopy / I. Lunev [et al.] // *Molekuly*. – 2021. – № 26(15). – URL : <https://doi.org/10.3390/molecules26154459>
46. Panikarovskiy E.V. Improving the efficiency of using foamed sheets to remove fluid from gas wells / E.V. Panikarovskiy, V.V. Panikarovskiy, Yu.V. Vaganov // *Research of oil and gas*. – 2019. – № 3. – P. 54–63. – URL : <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2019-3-54-63>

47. Coastal L.Ya. Evaluation of the potential risk of hydrate formation in supply pipelines of wells / L.Ya. Coastal, A.V. Gritsanchuk // Scientific Bulletin of UNFU. – 2017. – № 27(1). – P. 145–147. – URL : <https://doi.org/10.15421/40270133>
48. Pudakova V.E. Hydrate formation in the oil and gas industry and methods of dealing with it / V.E. Pudakova, V.G. Afanasenko, A.V. Rubtsov // News of TulGU. – 2021. – № 11. – P. 306–311. – URL : <https://doi.org/10.24412/2071-6168-2021-11-306-311>
49. Modern methods of combating hydrate formation in gas fields / O.V. Savenok [et al.] // Bulatov readings. – 2019. – P. 146–151.
50. Cherkay Z.N. Technological problems and basic provisions of the technique of engineering geocryological research during the construction and operation of wells in permafrost rocks / Z.N. Cherkay, E.B. Gridina // Notes of the Mining Institute. – 2017. – Vol. 223. – P. 82–85. – URL : <https://doi.org/10.18454/PMI.2017.1.82>
51. Shakhmaev R.N. Isomers of 3-chloro-n, n, n-tris (3-methylbutyl) prop-2-en-1-ammonium chloride as complex reagents for oil and gas fields with anti-hydrate, anti-corrosion and bactericidal action / R.N. Shakhmaev, A.S. Sunagatullina, V.V. Zorin // ChemChemTech. – 2020. – № 63(6). – P. 80–84. – URL : <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206306.5969>
52. Yarkeeva N.R. To the question of methods of combating hydrate formation on the example of the Urengoy deposit / N.R. Yarkeeva, T.F. Akramov // Problems of collection, preparation and transport of oil and oil products. – 2019. – № 1(117). – P. 37–44. – URL : <https://doi.org/10.17122/ntj-oil-2019-1-37-44>