

УДК 622.276.6

Дмитренко В.І., Зезекало І.Г., Світлицький В.М., Іванків О.О.

МОЖЛИВІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНИХ ПЛАСТОВИХ РОЗСОЛІВ ЯК ІНГІБІТОРІВ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ

В наш час як інгібітори гідратоутворення в системі видобування і підготовки природного газу використовуються органічні і неорганічні інгібітори [1, 2].

Одним з кращих інгібіторів гідратоутворення вважається метанол [3, 4], однак він токсичний, вибухонебезпечний і досить дорогий, що суттєво збільшує собівартість газу. Технологічні процеси осушки газу із застосуванням таких сорбентів як гліколи і силікагелі складні, а також порівняно дорогі в експлуатації [5]. У зв'язку з цим на сьогоднішній день спостерігається тенденція повернення до використання як інгібіторів гідратоутворення розчинів електролітів [1, 2, 6].

За період експлуатації газових родовищ накопичено певний досвід використання електролітів для попередження гідратоутворення [7, 8]. Фактично серед інгібіторів-електролітів з урахуванням їх інгібуючих властивостей та ціни конкурентноспроможними можуть бути лише розчини $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$ (рис. 1).

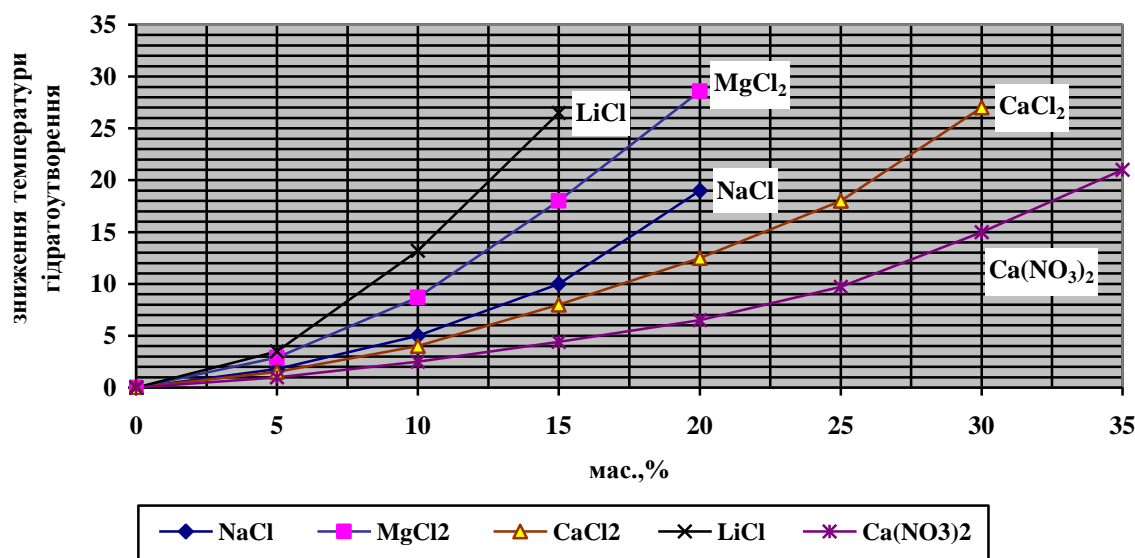


Рисунок 1 – Зниження температури гідратоутворення різними інгібіторами в залежності від концентрації

Основними недоліками сольових інгібіторів є відносно висока корозійна активність, можливість відкладення солей.

В природі представлені електроліти входять до складу природного мінералу бішофіту та пластових вод нафтогазоконденсатних родовищ. Такі розсоли містять суміш мінеральних солей і є інгібіторами гідратоутворення [4, 8].

У зв'язку з цим актуальним є вивчення можливостей використання пластових вод в боротьбі з гідратами в системі видобування і підготовки природного газу до транспортування. З метою визначення можливості використання високомінералізованих вод для боротьби з гідратоутворенням на Західно-Радченківському газоконденсатному ро-

довищі в системі підготовки газу застосовували пластову воду свердловини 202-біс. Кількісний склад розчинених в ній речовин наведений в таблиці 1.

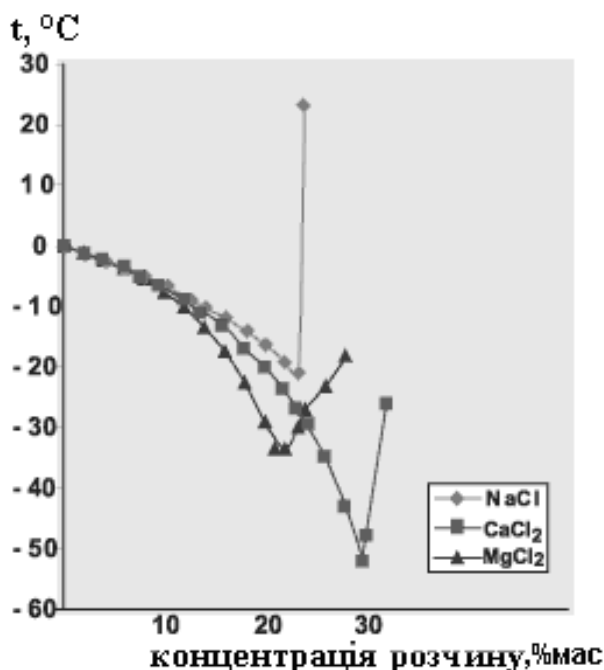


Рисунок 2 – Температура замерзання хлоридів кальцію, магнію і натрію в залежності від концентрації

Таблиця 1 - Склад основних солей розчинених в пластовій воді скв. 202-біс Західно-Радченківського газоконденсатного родовища

Компоненти мінералізації	мг/л	аніони	мг/л
катіони		Cl^-	159570
		I	19,35
$Na^+ + K^+$	85883,70967	Br^-	111,5
Ca^{2+}	14028	B^{3-}	1,61
Mg^{2+}	912	$\hat{N}I_3^-$	536,8
Fe^{2+}	139,6	$\hat{N}I_3^{2-}$	0
Fe^{3+}	7,444	SO_4^{2-}	13,168
Густина		1,178 г/см ³	
Загальна мінералізація		22,165 %	

Виходячи зі складу пластової води, можна зробити припущення, що зниження температури гідратуутворення повинно бути більшим, ніж у розчину NaCl з відповідною концентрацією, у зв'язку з наявністю хлоридів і йодидів кальцію і магнію, антигідратні властивості яких вищі; температура замерзання – нижча.

Відсутність даних щодо прогнозування інгібуючих властивостей розчинів на основі його складових, потребували детального вивчення цього питання.

Рівноважна температура гідратуутворення для природного газу із св. 202-біс Західно-Радченківського газоконденсатного родовища (таблиця 2), який має густину 0,72 кг/м³, була розрахована за формулою Макогона-Схаляхо:

$$\lg P = \beta + \alpha(t_{\bar{A}} + kt_{\bar{A}}^2), \quad (1)$$

де P – тиск, бар; $t_{\bar{A}}$ – температура гідратуутворення, °C; $k = 0,03$; $\alpha = 0,0497$; $\beta = \lg p_{\bar{n}}^0$.

Таблиця 2 – Склад газу Західно-Радченківського газоконденсатного родовища

Компоненти природного газу	%
Метан	82,3
Етан	5,28
Пропан	2,49
ізо-Бутан	0,42
н-Бутан	0,22
Пентан+вище	0,81
N ₂	4,36
CO ₂	4,04

За методом Dickens і Quinby-Hunt (рівняння 2) розрахована температура гідратуутворення в присутності пластової води.

$$\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_s} = \frac{6008n}{\Delta H} \left[\frac{1}{273,15} - \frac{1}{T_{fs}} \right], \quad (2)$$

де T_w – температура гідратуутворення без вводу інгібітору; T_s – температура гідратуутворення в присутності інгібітору; ΔH – теплота дисоціації гідрату; T_{fs} – температура замерзання сольового розчину; n – гідратне число.

Температура замерзання сольового розчину розрахована за формулою Ранкіна:

$$T = \frac{10^7}{36608 - 3279 \lg a_0 - 74302(\lg a_0)^2 - 607310(\lg a_0)^3}. \quad (3)$$

Активність води для електролітів розрахована з моделі Enlezos Vishnoi (1988) (рівняння 4).

$$\ln a_w = -\frac{18vm}{1000} \left[1 + z_+ z_- \theta_1 + m\theta_2 + m^2\beta_2 \right], \quad (4)$$

де m – молярність електроліту в розчині, v – стехіометрична кількість іонів в одному молі солі; z – заряд кожного іону солі; $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ – розраховані параметри моделі Pitzer.

$$\theta_1 = -\frac{A_\phi I^{0.5}}{I + 121^{0.5}}, \quad (5)$$

A_ϕ – коефіцієнт Debye-Huckel; I – іонна сила розчину.

$$\theta_2 = \beta_0 + \beta_1 \exp(-2 \cdot I^{0.5}). \quad (6)$$

Активність води для суміші електролітів розрахована з використанням методу Patwardhan і Kumar (рівняння 7).

$$\ln a_w = \sum \left(\frac{m_k}{m_k^0} \right) \ln a_{w,k}^0. \quad (7)$$

Експериментально ефективність пластових вод з попередження гідратуутворення визначена на установці комплексної підготовки газу (УКПГ) Західно-Радченківського родовища, де підготовка газу здійснюється методом низькотемпературної сепарації (НТС).

Флюїд зі свердловини поступає на I ступінь сепарації, де очищується від механічних часток та основної частини рідкої фракції, потім на II ступінь – де з нього додатково відбивається вся рідка фаза.

Інгібітор гідратуутворення подається в потік газу на усті свердловини та після I ступені сепарації, де, за рахунок різкого зниження тиску, відбуваються основні процеси гідратуутворення. Пройшовши дві ступені сепарації, очищений газ направляється в магістральний газопровід.

Результати розрахунків за відомими формулами процесу гідратуутворення та фактичні дані наведено в таблиці 3.

Таблиця 3 – Умови гідратуутворення

Тиск в сепараторі P_c , МПа	Температура гідратуутворення без інгібітора, °С		Температура гідратуутворення з інгібітором, °С	
	в сепараторі	розрахункова	в сепараторі	розрахункова
I ступ. – 12	+21	+21	-10	-12
II ступ. – 3	+12	+11	-20	-22,8

Результати промислових досліджень на Західно-Радченківському газоконденсатному родовищі показали, що при використанні як інгібітора гідратуутворення високомінералізованих пластових вод, рівноважна температура гідратуутворення знижується на достатню величину, забезпечуючи безгідратний режим роботи. Крім того, витрати на підготування газу до транспорту значно зменшилися.

Схожі можливості зниження витрат у боротьбі з гідратами є в багатьох районах, де присутні високомінералізовані пластові води хлор-кальцієвого типу. Для їх застосування необхідно визначити: температуру замерзання води; склад розчинених речовин;

можливість випадання осаду за умови охолодження; рівноважні умови гідратуутворення у присутності пластових вод. Цих даних цілком достатньо для розробки технології боротьби з гідратами із застосуванням пластових вод.

Література

1. Vinh Quang Vu, Pierre Duchet Suchaux, Walter Fürst Use of a predictive electrolyte equation of state for the calculation of the gas hydrate formation temperature in the case of systems with methanol and salts // Fluid Phase Equilibria 30 March 2002, Pages 361–370.
2. Rahim Masoudi, Bahman Tohidi Estimating the hydrate stability zone in the presence of salts and/or organic inhibitors using water partial pressure // Journal of Petroleum Science and Engineering 46 (2005) 23–36.
3. Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. – М.: Недра, 1985. – 232с.
4. Истомин В.А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сбора и промышленной обработки газа и нефти. – М., 1990, 214 с.
5. Бухгалтер Э.Б., Солдаткина Н.А., Зуйкова Г.А. Анализ использования основных реагентов. – Газовая промышленность. – 1983. – № 6. – С. 10–11.
6. Jafar Javanmardi and Mahmood Moshfeghian A new approach for prediction of gas hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions // Fluid Phase Equilibria Volume 168, Issue 2, 29 February 2000, Pages 135–148.
7. Васильченко В.П., Шагайденко В.И. Растворы электролитов как антигидратные ингибиторы. – Х.: Вища школа, 1973. –36с.
8. Мирзаев М.Ш., Козлов С.В., Комаровских А.А. Использование пластовой воды в качестве ингибитора гидратообразования. // Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. – М.:ВНИИОЭНГ, 1985. – № 8. – С. 10–12.

УДК 622.276.6

Дмитренко В.И., Зезекало И.Г., Светлицкий В.М., Иванкив А.А.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ПЛАСТОВЫХ РАССОЛОВ КАК ИНГИБИТОРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

В работе раскрыта возможность использования природных пластовых рассолов как ингибиторов гидратообразования в системе добычи и подготовки природного газа.