МИНИСТЕРСТВО ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ (ВНИИГАЗ)

"СОГЛАСОВАНО"
ГЛАВНЫЙ ИНЖЕНЕР ПЕРВОГО ГЛАВНОГО УПРАВЛЕНИЯ МИНГАЗПРОМА СССР
Ф.МАМУЛОВ/
"12" ноября 1970г.

"УТВЕРЖДАЮ"
ГЛАВНЫЙ ИНЖЕНЕР ТЕХНИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ МИНГАЗПРОМА СССР
П.ШМЫГЛЯ/
"20" ноября 1970г.

И Н С Т Р У К Ц И Я

ПО ПРЕДУПРЕЖДЕНИЮ И БОРЬБЕ С ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕМ В СКВАЖИНАХ И ПРОМЫСЛОВЫХ КОММУНИКАЦИЯХ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА

ДИРЕКТОР ВНИИГАЗа С.ГУДКОВ

Москва 1971

gost.e-ecolog.ru

УДК 622.324(2II)

А Н Н О Т А Ц И Я

В настоящей "Инструкции по предупреждению и борьбе с гидратообразованием в скважинах и промысловых коммуникациях" содержатся краткие представления о физико-химической природе гидратов природного газа и даются рекомендации по расчетному и экспериментальному определению условий гидратообразования, рекомендации по определению термодинамических условий газового потока в стволах скважин, которые позволяют определить место возможного гидратообразования.

Подробно освещается основной метод борьбы с гидратами с помощью ингибиторов гидратообразования, приведены характеристики существующих ингибиторов и рекомендации по их выбору, определению количества и технологии ввода, а также основы техники безопасности при работе с ингибиторами. Рассматриваются также новые методы борьбы с гидратами, направленные на сокращение расхода ингибиторов – теплоизоляция шлейфов, поддержание оптимальных (безгидратных) режимов работы скважин и шлейфов и др.

"Инструкция" составлена сотрудниками лаборатории промысловой аппаратуры и технологии Дегтяревым Б.В. и Бухгалтером Э.Б. под руководством Хоромилова В.А.

Замечания, дополнения и пожелания просим направлять по адресу: Московская обл., Ленинский р-н, п/о совхоз им. Ленина, ВНИИГАЗ.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

ВВЕДЕНИЕ. 5

ГЛАВА I. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ

§ I. Физико-химическая характеристика гидратов и факторы, влияющие на их образование при добыче природного газа 7

§ 2. Определение параметров начала гидратообразования для газов различного состава. 9

§ 3. Определение основных параметров состояния газа в стволах скважины и промысловых коммуникациях I9

§ 4. Выделение зоны возможного гидратообразования в скважинах и шлейфах. 40

ГЛАВА II. БОРЬБА С ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕМ С ПОМОЩЬЮ ИНГИБИТОРОВ

§ I. Физико-химическая характеристика ингибиторов гидратообразования. 42

§ 2. Расчет количества вводимого ингибитора. 54

§ 3. Сравнение и выбор ингибиторов гидратообразования 58

§ 4. Технология применения ингибиторов гидратообразования. 63

§ 5. Предупреждение гидратообразования в период освоения и опытно-промышленной эксплуатации скважин. 67

§ 6. Основные положения техники безопасности при работе с ингибиторами. 72

ГЛАВА III. СПОСОБЫ СОКРАЩЕНИЯ РАСХОДА ИНГИБИТОРОВ ПРИ БОРЬБЕ С ГИДРАТАМИ

§ I. Поддержание безгидратного режима работы скважин. 75

§ 2. Поддержание безгидратного режима работы шлейфов 78

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. 84

ЛИТЕРАТУРА. 85

ВВЕДЕНИЕ

За последнее время открыто большое количество газовых и газоконденсатных месторождений в Северных и Северо-восточных районах нашей страны, т.е. в зоне распространения многолетней мерзлоты, простирающейся на большую глубину. К таким месторождениям, в частности, относятся Уренгойское, Медвежье-Ныдинское, Заполярное, Губкинское, Тазовское, Ново-Портовское (крайний север Тюменской области), Усть-Вилюйское, Средне-Вилюйское, Неджелинское (Якутская АССР) и ряд других. Общие запасы этих месторождений, по предварительным данным, значительно превышают запасы всех разрабатываемых в настоящее время в СССР месторождений.

Одной из основных проблем при разработке таких месторождений является борьба с гидратообразованием в стволах скважин, промысловых коммуникациях и даже в призабойной зоне, и от успешного решения этой проблемы в значительной мере будет зависеть подача газа дальним потребителям.

В настоящее время не имеется официальной инструкции, подробно освещающей вопросы борьбы с гидратами при эксплуатации скважин и промысловых коммуникаций в условиях Севера. Эти и некоторые другие специфичные вопросы освещаются в настоящей "Инструкции", которая должна послужить основным руководящим материалом для промысловых работников и проектных организаций при проектировании и эксплуатации газовых промыслов в условиях Севера.

ГЛАВА I. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ

§ I. Физико-химическая характеристика гидратов и факторы, влияющие на их образование при добыче природного газа.

Большинство компонентов природного газа в соединении с водой образуют гидраты - твердые кристаллические соединения переменного состава, которые при высоком давлении могут существовать при положительных (до 20-25^{0}С) температурах. По внешнему виду гидраты напоминают спрессованный снег или лед и имеют близкую к ним плотность (0,88-0,9 г/см^3) и прочность.

Рентгенографически установлено два типа кристаллической решетки гидратов: структура I, построенная из 46 молекул воды и имеющая 8 полостей и структура II - I36 молекул воды, I6 малых полостей и 8 больших. Молекулы газа-гидратообразователя находятся в полостях решетки, которая может существовать только при наличии этих молекул.

Метан, этан, углекислый газ, сероводород и азот образуют гидраты структуры I, причем идеальная формула полностью насыщенного газом гидрата в этом случае будет $8M \cdot 46H_2O$ (или $M \cdot 5{,}75\ H_2O$), где М - молекула гидратообразователя. Пропан и изобутан образуют гидраты структуры II с идеальной формулой $8M \cdot I36\ H_2O$ ($M \cdot I7\ H_2O$). Углеводороды с размерами молекул больше, чем у изобутана гидратов не образуют.

При добыче природного газа, который представляет собой смесь различных газов, образуются смешанные гидраты типа: $C_3H_8 \cdot 2CH_4 \cdot I7H_2O$, т.е. малые полости в решетке структуры II занимает газ, самостоятельно образующий гидраты структуры I.

Выше было сказано, что гидраты существуют только при повышенном давлении. Условия существования гидратов индивидуальных газов наглядно поясняются фазовой диаграммой, представленной на рис. I. Кривая Ш-I-IУ на этой диаграмме выражает зависимость давления образования гидратов от температуры. Кривая II представляет линию упругости паров газа гидратообразователя. Точка пе-

ресечения этих кривых Тк называется верхней критической точкой гидратообразования. В критической точке Тк сосуществует 4 фазы: вода, газ, гидрат и сжиженный газ. При температуре выше Тк гидраты не образуются даже при сильном повышении давления, а газ-гидратообразователь переходит в жидкость. Для метана и азота линия упругости паров заканчивается в критической точке газа до пересечения с линией гидратообразования, поэтому эти газы не имеют верхней критической точки гидратообразования.

Нижняя критическая точка гидратообразования $Тк^{I}$ соответствует температуре близкой к $0^{o}C$. В этой точке сосуществуют газ, лед, гидрат и вода.

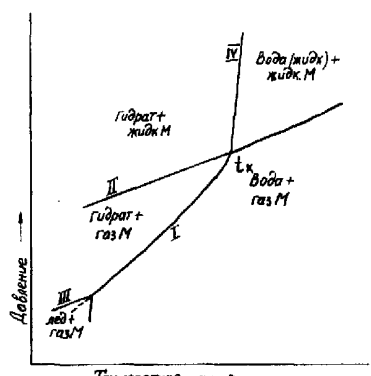


Рис. I. Принципиальная диаграмма фазовых состояний системы газ-гидрат-вода.

Таким образом давление и температура однозначно определяют область существования гидратов для данного газа. Третьим важным условием возможности образования гидратов является наличие свободной влаги. Имеются указания на то, что рост кристаллов гидратов может происходить и непосредственно из паровой

влаги, содержащейся в газе, однако только в случае наличия уже образовавшихся кристаллов, служащих центрами дальнейшей кристаллизации.

Местом образования гидратов является поверхность раздела фаз газ-вода, и жидкая вода переходит в гидрат только при барботаже газа (или при перемешивании фаз) и при наличии условий гидратообразования. В отсутствие перемешивания пленка гидрата образуется только на поверхности раздела фаз и дальнейшее образование гидрата прекращается, так как диффузия газа через твердую пленку происходит чрезвычайно медленно.

К числу факторов, влияющих на условия гидратообразования, необходимо отнести также минерализацию воды и состав газа. Минерализация пластовой воды довольно ощутимо влияет на эти условия. Так, добавка в воду поваренной соли понижает температуру начала гидратообразования на 0,5 - 0,6°С на 1% (вес.) соли. Аналогичное действие оказывают и другие сильные электролиты.

Состав газа также сильно влияет на температуру начала гидратообразования, которая существенно отличается от температуры гидратообразования метана, - основного компонента природного газа - из-за наличия в газе этана, пропана, изобутана, углекислоты, сероводорода и азота. Так, наличие в газе всего 1% пропана повышает равновесную температуру гидратообразования на 4-5°С в зависимости от давления. Аналогичное влияние оказывают и другие углеводороды, а также CO_2 и H_2S. Наличие в газе азота затрудняет образование гидратов. Например, при содержании в газе всего 10% азота равновесное давление гидратообразования повышается на 20-30% по сравнению с тем же газом без примеси азота. Итак, условия образования гидратов зависят, в первую очередь, от давления, температуры и состава газа, а также от наличия свободной влаги и степени ее минерализации.

§ 2. Определение параметров начала гидратообразования для газов различного состава.

Условия начала гидратообразования существенно зависят от состава газа. В связи с этим для успешного проведения испытаний, освоения и эксплуатации газовых скважин, для выбора и расчета

количества ингибитора гидратообразования необходимо знать параметры начала гидратообразования для газа каждой исследуемой площади в рабочем диапазоне давлений.

Для решения этой задачи существует несколько методов.

I. Определение условий гидратообразования по относительному удельному весу газа с помощью номограммы, приведенной на рис. 2. Область существования гидратов на этом рисунке располагается левее и выше приведенных кривых, причем с повышением давления и плотности газа температура начала гидратообразования возрастает. Так для газа с удельным весом 0,6 при давлении 50 ат гидраты образуются при температуре I2,8°С, а газ удельного веса 0,7 образует гидраты при том же давлении при t = I5,6°С.

Этот метод очень прост и удобен для практического применения. Однако, поскольку одинаковый удельный вес могут иметь газы различного состава, эта характеристика является недостаточно определенной.

При построении этой номограммы были использованы данные по сравнительно сухим американским газам, поэтому наиболее приемлемые результаты могут быть получены только для газов аналогичного состава (таблица I).

Таблица I

Компоненты :	Мольный состав, % об.				
Метан	92,67	86,05	73,50	64,98	54,7I
Этан	5,290	6,06	I3,40	I7,77	I7,45
Пропан	I,380	3,39	6,90	II,I8	I3,30
Изобутан	0,I82	0,84	0,80	I,50	2,I0
Нормальный бутан	0,338	I,36	2,40	4,I4	6,40
Пентан+высшие	0,I40	2,30	3,00	3,43	6,04
	I00,00	I00,00	I00,00	I00,00	I00,00
Удельный вес по воздуху расчетный	0,603	0,704	0,803	0,906	I,023

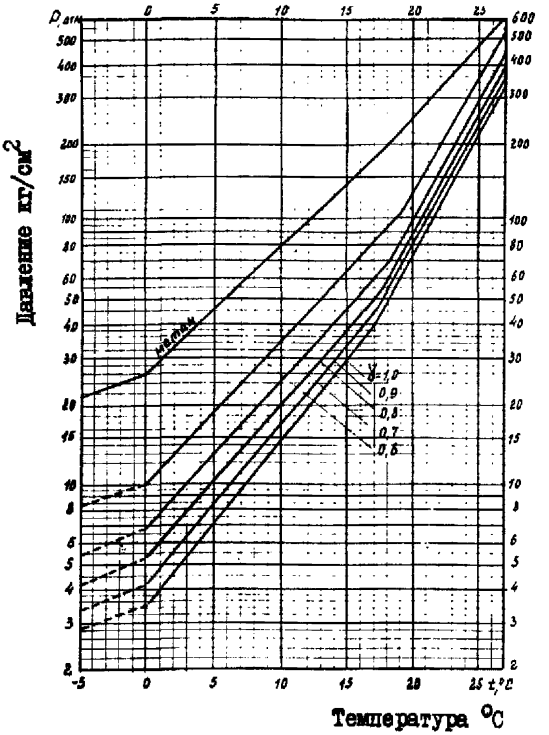


Рис.2. Условия начала гидратообразования природных газов различного удельного веса

2. Расчет условий гидратообразования с помощью констант равновесия является более точным, хотя и несколько громоздким. Этот расчет ведется следующим образом [10] .

По графикам, приведенным на рис. 3-9 при заданных условиях (температура и давление) находят значения констант равновесия для каждого гидратообразующего компонента природного газа K_i . Мольную долю каждого компонента y_i делят на его константу равновесия K_i и складывают полученные частные.

Если эта сумма меньше единицы, то гидраты не образуются. Если же $\Sigma y_i/K_i > 1$, то при заданных условиях могут образовываться гидраты. Равновесные условия или условия начала гидратообразования имеют место в том случае, когда $\Sigma y_i/K_i = 1$

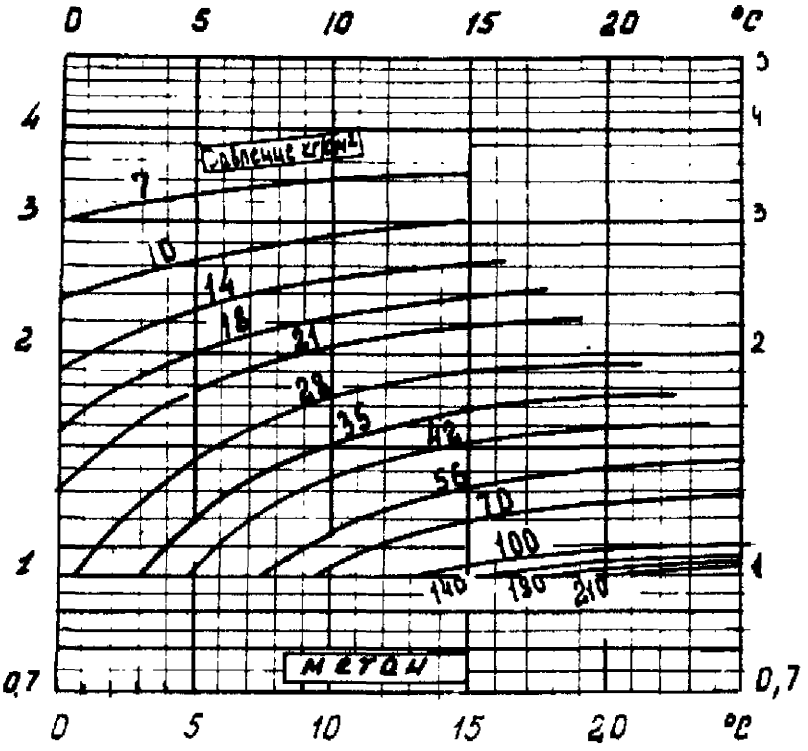


Рис.3. Константы равновесия гидратов метана.

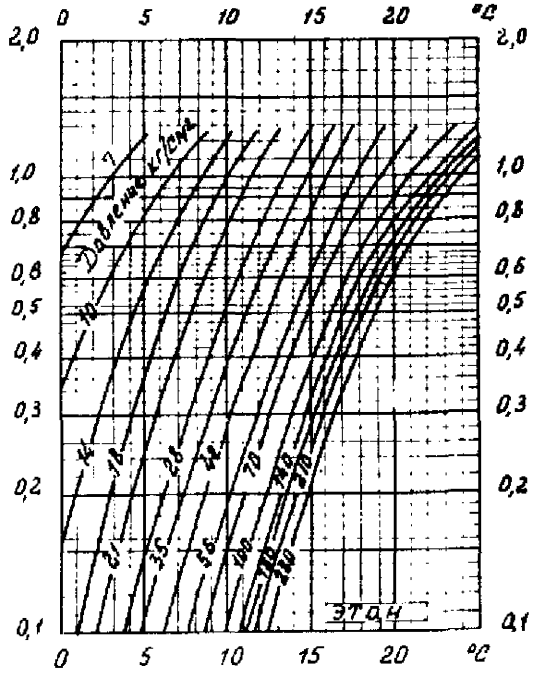


Рис.4. Константы равновесия гидратов этана.

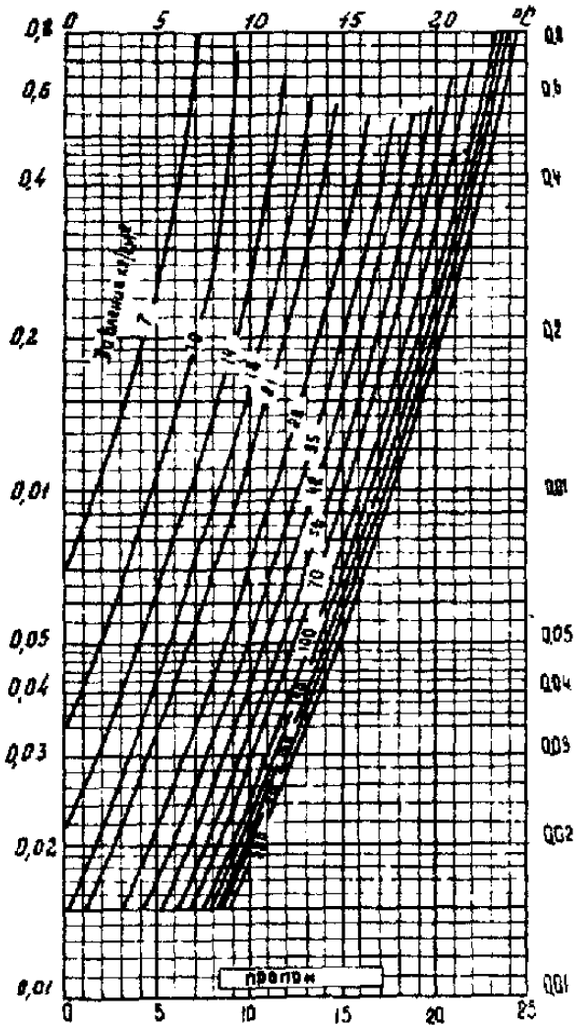


Рис. 5. Константы равновесия гидратов пропана.

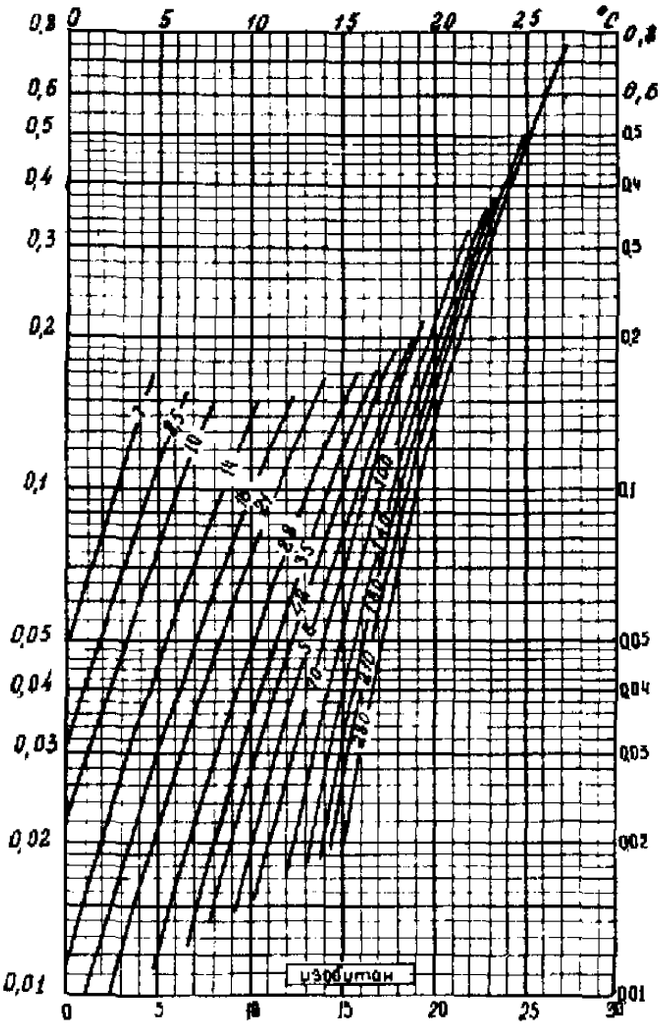


Рис.6. Константы равновесия гидратов изобутана.

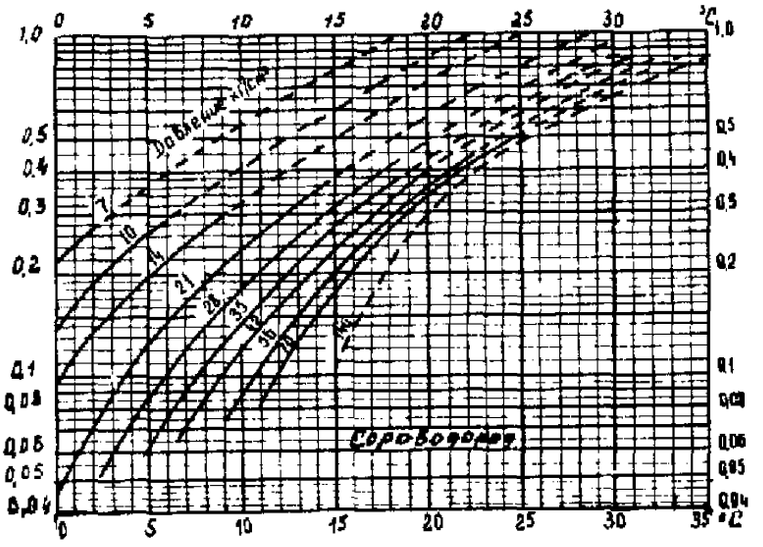


Рис.7. Константы равновесия гидратов сероводорода.

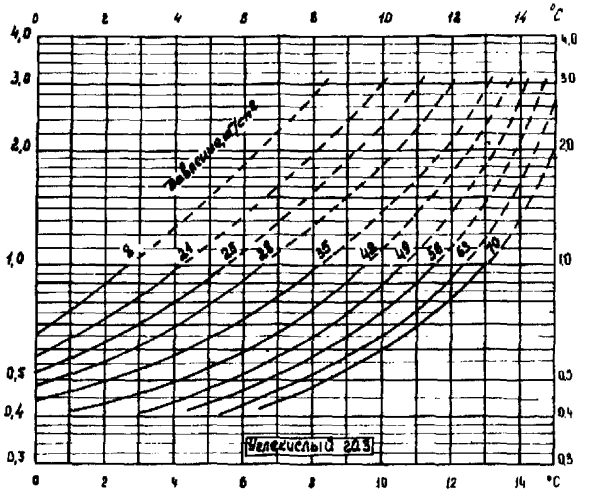


Рис.8. Константы равновесия гидратов углекислого газа.

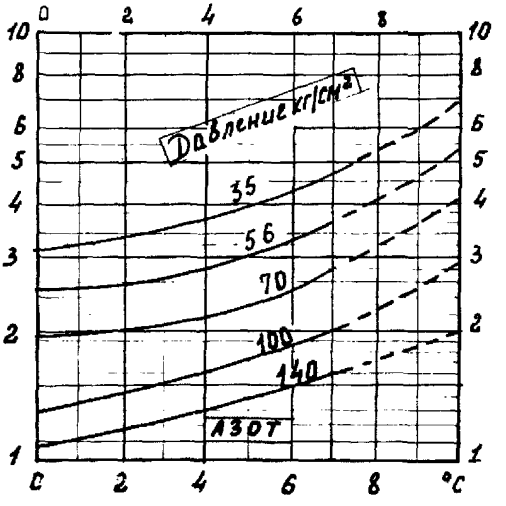


Рис.9. Константы равновесия гидратов азота.

При этом даже незначительное повышение температуры или понижения давления исключает образование гидратов.

Пример. Определить условия образования гидратов в газе, транспортируемом по газопроводу при t = 8°С, Р = 35,2 атм; и t = 8°С, Р = 42,2 атм.

Результаты расчетов помещены в таблицу 2.

Таблица 2.

№№ п/п	Компоненты y_i	Концентрация, % (об.)	Р = 35,2 ат K_i	Р = 35,2 ат $\frac{y_i}{K_i}$	Р = 42,2 ат K_i	Р = 42,2 ат $\frac{y_i}{K_i}$
I	2	3	4	5	6	7
I	N_2	2,24	5,3	0,42	4,8	0,46
2	CO_2	0,II	0,8I7	0,I4	0,7I5	0,I5
3	CH_4	93,20	I,394	66,85	I,263	73,80
4	C_2H_6	3,28	0,239	I3,72	0,I68	I9,50
5	C_3H_8	0,35	0,0343	I0,20	0,0278	I2,60
6	C_4H_{10}	0,82	0,239	3,43	0,I68	4,90
7	Сумма	I00,00		94,76		III,4I

Состав газа приведен в колонках 2 и 3; константы равновесия для давления 35,2 - в колонке 4; сумма частных (колонка 5) - менее I00. Следовательно, при t = 8°С и Р = 35,2 ат гидраты не образуются. Проводя аналогичный расчет для давления 42,2 ат, находим, что сумма частных более I00 (см. колонки 6 и 7). Это означает, что при t =8°С и Р = 42,2 ат данный газ образует гидраты.

Равновесное давление (когда сумма частных равна I00) находим следующим приемом:

Разность (42,2-35,2) = 7 ат соответствует разности (III,4I-94,76) = I6,65.

X ат соответственно (I00-94,76) = 5,24

Отсюда $X = \frac{7 \cdot 5,24}{I6,65} = \frac{36,68}{I6,65} = 2,2$ ат.

Тогда равновесное давление равно 35,27+2,2 = 37,4 ат.

3. Определение условий гидратообразования на экспериментальных установках визуального наблюдения является наиболее точным и надежным методом, поэтому его следует применять в первую очередь.

Во ВНИИГАЗе разработана передвижная установка по изучению процессов гидратообразования ПУИГ-I.

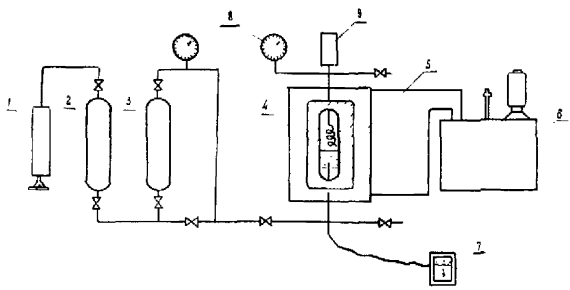


Рис. I0. Принципиальная схема экспериментальной установки визуального наблюдения для изучения процессов гидратообразования.

I - пресс, 2 - водяной контейнер, 3 - контейнер с газом, 4 - гидратная камера, 5 - термостатирующая рубашка, 6 - термостат, 7 - потенциометр, 8 - манометр, 9 - электромагнитная мешалка.

На рис.I0 приведена принципиальная схема этой установки. Основной частью установки является бомба высокого давления, 4, изготовленная из нержавеющей стали, со смотровыми стеклами из органического стекла. Термостатирование осуществляется с помощью термостата 6. Заполнение и поддержание давления в камере осуществляется с помощью пресса I, водяного контейнера 2 и кон-

тейнера с исследуемым газом 3. Давление замеряется образцовыми манометрами 8. Перемешивание воды и газа осуществляется с помощью электромагнитной мешалки 9. Температура внутри камеры замеряется с помощью термопары или точечного термистора с показывающим или самопишущим гальванометром 7.

Методика определения равновесных параметров гидратообразования заключается в следующем [15].

1. Контейнер с газом высокого давления 3 присоединяется к схеме установки.

2. В камеру высокого давления 4 заливается порция (1/2-1/3 объема) дистиллированной воды.

3. Путем открытия соответствующих вентилей осуществляется продувка исследуемым газом камеры высокого давления и всех трубопроводов с целью удаления остатков воздуха или других газовых примесей. На продувку расходуется 8-10 объемов камеры.

4. После продувки камеру 4 снова заполняют исследуемым газом, постепенно доводя давление в камере до уровня контейнера 3.

5. После заполнения исследуемым газом камеры 4 и контейнера 3 необходимо с помощью пресса 1 и контейнера с водой 2 поднять давление в системе до нужной величины, а затем поддерживать его постоянным в течение опыта.

6. При включенном термостате 6, охлаждаемом льдом, начинается медленное понижение температуры рубашки 5 и камеры 4. Одновременно включается мешалка 9, интенсивно перемешивающая в продолжении опыта газовую и жидкую фазы.

7. При появлении первых кристалликов гидратов фиксируют давление и температуру начала гидратообразования. После этого выдерживают систему в течение 2-3 часов, что достаточно для установления в камере равновесных условий гидратообразования, которые также фиксируются.

8. Для подготовки камеры к следующему опыту необходимо термостат включить на подогрев и довести температуру в камере высокого давления на 10-15° выше температуры образования гидратов с целью полного их разложения.

9. После выдержки камеры при такой температуре в течение 40-60 минут опыт повторяется. Повторный опыт при этом же давлении может быть проведен лишь для большой уверенности или уточнения температуры гидратообразования.

10. Определение температуры начала гидратообразования проводят на разных давлениях, представляющих интерес для данного месторождения (от пластового и ниже).

11. Полученные результаты опытов (давления и температуры гидратообразования) сводятся в таблицу, строится равновесная кривая гидратообразования для газа исследуемой площади и подбирается эмпирическое уравнение для этой кривой.

В таблице 3 представлены эмпирические уравнения параметров начала гидратообразования, полученные по экспериментальным данным различных авторов, а также составы исследованных газов и их относительная плотность. Указаны также предельные значения давлений, до которых проводился эксперимент, поскольку экстраполяция экспериментальных данных до давлений, намного превышающих пределы эксперимента, может привести к значительным погрешностям.

При отсутствии более достоверных данных для определения параметров гидратообразования газов вновь открытых месторождений следует пользоваться данными, представленными в таблице 3. Для этого следует найти в таблице состав газа, наиболее близко отвечающий составу газа вновь открытого месторождения, и по соответствующему двучленному уравнению расчитать и построить графическую зависимость параметров гидратообразования.

§ 3. Определение основных параметров состояния газа в стволах скважин и промысловых коммуникациях.

Для того, чтобы при составлении проекта разработки и обустройства месторождения оценить возможность образования гидратов и предусмотреть меры борьбы с ними необходимо знать основные параметры состояния газа (давление и температуру), а также его влагосодержание по всему пути движения газа от пласта до входа на сборный пункт. Эти параметры определяются следующим образом.

Таблица 3.

Результаты экспериментального изучения условий гидратообразования газов различного состава

1	2	Состав газа, % об. CH_4 (3)	C_2H_6 (4)	C_3H_8 (5)	C_4H_{10} (6)	C_5H_{12+} высшие (7)	N_{2+} редкие (8)	CO_2 (9)	H_2S (10)	Плотность по воздуху (11)	Уравнение параметров гидратообразования (12)	P_{max} эксперимента, ат. (13)
I.	Медвежье-Ныдинское месторождение (по данным В.И.Семина, 1968г.).	98,10	0,10	0,01	0,02	-	I,53	0,2	-	0,566	T=I9,9 $\lg$P-28,5	I40
2.	Газ № I (по данным Е.Дитона и Е.Фроста, 1940)	96,5	0,9	I,8	-	-	0,2	0,6	-	0,584	до 60 ат T=I8,I $\lg$P-I9,4 от 60 ат T=I4,7 $\lg$P-I3,I	II8
3.	Газ № 2 (по данным Е.Гаммершмидта, 1934)	93,2	4,25	I,6I	-	-	0,43	0,5I	-	0,598	до 70 ат T=I9,I $\lg$P-I8,7 от 70 ат T=I2,3 $\lg$P-6,6	277
4.	Месторождение Верхняя Омра (по данным В.А.Хорошилова, 1960)	84,5	3,5	I,2	0,3	0,4	I0,I	-	-	0,640	T=I8,8 I P-20,6	70
5.	Средне-Вилюйское месторождение (по данным Ю.Ф.Макогона, Д.И.Медовского , 1966)	87,7	6,0	3,I	I,3	0,7	I,4	0,8	-	0,652	до 60 ат T=I6,5 $\lg$P-II,3 от 60 ат T=9,75 $\lg$P+0,7	I60
6.	Газ № 3 (по данным Е.Гаммершмидта, 1934)	88,36	6,82	2,54	I,27	I,0I	-	-	-	0,653	до 60 ат T=I8,8 $\lg$P-I7,2 от 60 ат T=II,2 $\lg$P-3,7	227
7.	Уренгойское месторождение, II объект (по данным В.И.Семина, 1968)	86,7	6,I0	3,42	2,43	-	I,I	0,I2	-	0,66I	T=I4,7 $\lg$P-II,I	I20
8.	Вуктылское месторождение (по данным В.И.Семина, 1969)	8I,2	9,I	3,44	I,27	-	5,8I	0,I8	-	0,670	T=I2,25 $\lg$P-8,2	I40
9.	Газ № 4 (по данным Е.Гаммершмидта, 1934)	86,6I	6,77	3,57	2,I3	0,78	0,I4	-	-	0,674	до 60 ат T=I8,6 $\lg$P-I4,6 от 60 ат T=I0,I $\lg$P+0,6	275
I0.	Малчинское месторождение (по данным В.А.Хорошилова, 1961)	8I,55	6,52	2,45	0,5	I,06	7,72	0,2	-	0,676	T=2I,3 $\lg$P-23,4	II0
II.	Газ № 5 (по данным В.Дитона и Е.Фроста, 1946)	79,4	5,8	3,6	0,9	0,5	9,5	0,3	-	0,689	до 60 ат T=I8,5 $\lg$P-I5,8 от 60 ат T=I2,I $\lg$P-4,4	I05
I2.	Месторождение Нижняя Омра (по данным В.А.Хорошилова, 1960)	79,0	5,9	I,8	0,6	2,I	I0,4	0,2	-	0,693	T=I5,8 $\lg$P-I4,6	72
I3.	Месторождение Северный Джебол (по данным В.А.Хорошилова, 1960)	8I,I	4,3	7,0	3,8	I,7	I,0	0,3	-	0,738	до 60 ат T=I9,65 $\lg$P-I6,I от 60 ат T=6,67 $\lg$P+7,I	II4
I4.	Месторождение Дак (по данным Р.Молинеро и Р.Фажгальтье, 1956)	69,6	3,32	I,I4	0,42	0,32	-	0,8	I7,2	0,783	до 60 ат T=22,4 $\lg$P-I4,7	
I5.	Газ № 6 (по данным В.Дитона и Фроста, 1940)	65,4	I2,7	I0,3	2,3	I,5	7,7	0,2	-	0,8I7	до 60 ат T=I8,3 $\lg$P-I3,I от 60 ат T=I0,5 $\lg$P+0,8	I05
I6.	Газ № 7 (по данным авторов, 1969)	34,6	0,9	0,I	-	-	63,8	0,6	-	0,828	T=I9,0 $\lg$P-33	I53

I. Температура.

Основным источником сведений по распределению температуры потока газа по стволу скважины и шлейфов, а также данных о величине геотермического градиента и пластовой температуры должны быть непосредственные измерения в работающих и простаивающих скважинах в период опытно-промышленной эксплуатации месторождения. Изменения устьевой температуры газа должны проводиться в процессе испытаний на приток всех разведочных скважин при всех режимах.

Для определения распределения статических температур по стволу скважин измерения следует проводить в скважине, находящейся в длительной консервации и заполненной жидкостью (30% раствором $CaCl_2$ или глинистым раствором с соляркой в верхней части), через 1-2 месяца после задавки ее, когда в скважине установится относительное тепловое равновесие, нарушенное в ходе бурения, испытания или эксплуатации.

Благодаря наличию жидкости в стволе скважины, конвективное влияние сводится к минимуму.

Температура по стволу простаивающей скважины при движении регистрирующего прибора в ней измеряется в последовательности сверху-вниз.

Поинтервальные измерения динамических температур в работающих газовых скважинах необходимы для определения возможности образования гидратов при испытании, а также при эксплуатации ее на заданном технологическом режиме.

Их возможно осуществить в скважине, работающей по затрубному пространству.

Прибор для измерения температур опускается в фонтанные трубки через лубрикатор с сальниковым устройством после установления относительного теплового равновесия между неподвижным газом в фонтанной трубе и движущимся потоком газа в затрубном пространстве.

Измерения температур осуществляются термометрами ЭТМИ-55 (в скважине, заполненной жидкостью), максимальными термометрами, заключенными в кожух, глубинными регистрирующими манометрически-

ми термометрами с многовитковой трубчатой пружиной, биметаллическими термометрами расширения.

Общий вид и описание этих приборов дано в "Инструкции по исследованиям газовых и газоконденсатных скважин"/ 8 /.

Распределение температуры газа по стволу работающей скважины в случае невозможности проведения непосредственных замеров можно определить также расчетным путем. Ниже приводится методика / 7 /, наиболее пригодная для практических расчетов с помощью счетной логарифмической линейки. В основу этой методики положено несколько упрощенное и преобразованное для удобства вычислений уравнение Э.Б.Чекалюка:

$$t_\ell = t_{пл} - \Gamma(\mathcal{L}-\ell) - \Delta t_i e^{-a(\mathcal{L}-\ell)} + \frac{1-e^{-a(\mathcal{L}-\ell)}}{a}\left(\Gamma - \mathcal{D}_i \frac{p_{заб}-p_y}{\mathcal{L}} - \frac{A}{C_p}\right) \quad (1)$$

где t_ℓ – температура газа на глубине ℓ °С;

$t_{пл}$ – пластовая температура на глубине середины перфорации $\mathcal{L}$, °С;

Γ – средний геотермический градиент на участке от $\mathcal{L}$ до ℓ град/м;

$\mathcal{D}_i$ – коэффициент Джоуля-Томсона, град/ат;

$p_{заб}$ и p_y – соответственно давление на забое и на устье работающей скважины, ат;

C_p – теплоемкость газа, ккал/кг.град;

A – I/427 ккал/кГм – термический эквивалент работы;

Δt_i – падение температуры газа в призабойной зоне вследствие эффекта Джоуля-Томсона, °С;

$$\Delta t_i = \mathcal{D}_i(p_{пл}-p_{заб})\,\frac{\ell g\left(1+G C_p \tau/\pi h C_n r_c^2\right)}{\ell g R_к/r_c}$$

где $R_к$ – радиус контура питания скважины, м;

r_c – радиус скважины, м;

h – мощность пласта, м;

(Рпл–Рзаб.) – пластовая депрессия работающей скважины, ат;

τ = время работы скважины с начала ее эксплуатации, час;

$C_п$ – объемная теплоемкость горных пород, ккал/м^3;

G – весовой расход газа, кг/час;

α – величина, определенная из уравнения

$$\alpha = \frac{2\pi\lambda_п}{GC_p f(\tau)} \qquad (2)$$

в котором $\lambda_п$ – теплопроводность горных пород, ккал/м.ч.град;

$f(\tau)$ – безразмерная функция времени, определяемая из уравнения:

$$f(\tau) = \ell n\left(1 + \sqrt{\frac{\pi\lambda_п\tau}{C_п r_0^2}}\right)$$

Для наиболее распространенных диаметров скважины значения $f(\tau)$ приведены в таблице 4.

Для расчета распределения температуры по стволу работающей скважины потребуются следующие данные.

Геотермический градиент Г, т.е. приращение температуры породы с глубиной. Эта величина определяется экспериментальным путем при помощи замеров распределения температуры в простаивающих скважинах, так как для разных месторождений величина геотермического градиента изменяется в довольно широких пределах (0,015 – 0,09 град/м). Точное значение геотермического градиента весьма желательно, так как он ощутимо влияет на результаты расчета.

Среднее значение геотермического градиента для данного месторождения можно определить (если имеется замер пластовой температуры на одной из скважин месторождения) по формуле:

$$\Gamma = \frac{t_{пл} - t_{нс}}{\mathcal{L} - h_{нс}}$$

где $t_{пл}$ – температура в скважине, замеренная на глубине, $\mathcal{L}$ ^{0}C;

$h_{нс}$ – глубина нейтрального слоя или глубина пояса постоян-

Таблица 4.

Время	τ_c = 0,110			τ_c = 0,084			τ_c = 0,073		
	λ_n= 2	λ_n= 3	λ_n=4	λ_n=2	λ_n=3	λ_n=4	λ_n =2	λ_n=3	λ_n=4
I час	0,6198	0,719	0,796	0,7557	0,868	0,954	0,846	0,967	I,059
2 "	0,795	0,9117	I,000	0,954	I,083	I,181	I,059	I,195	I,298
5 "	I,072	I,239	I,312	I,259	I,408	I,519	I,380	I,535	I,650
I0 "	I,312	I,465	I,577	I,542	I,681	I,799	I,650	I,817	I,938
I сут.	I,650	I,817	I,938	I,876	2,050	2,176	2,017	2,195	2,323
2 "	I,938	2,000	2,241	2,056	2,358	2,489	2,323	2,507	2,641
5 "	2,342	2,526	2,659	2,591	2,780	2,916	2,744	2,925	3,072
I0 "	2,659	2,849	2,985	2,916	3,108	3,226	3,072	3,266	3,404
I мес.	3,178	3,371	3,512	3,441	3,637	3,778	3,601	3,798	3,939
2 "	3,512	3,685	3,849	3,778	3,976	4,117	3,939	4,138	4,279
3 "	3,709	3,907	4,049	3,976	4,175	4,317	4,138	4,338	4,479
6 "	4,048	3,983	4,390	4,317	4,517	4,660	4,479	4,679	4,822
I год	4,389	4,590	4,732	4,660	4,860	5,003	4,822	5,062	5,166
2 "	4,731	4,933	5,076	5,000	5,204	5,347	5,166	5,368	5,511
3 "	4,933	5,134	5,277	5,204	5,405	5,548	5,368	5,570	5,711
4 "	5,075	5,272	5,421	5,347	5,579	5,691	5,511	5,712	5,856
5 лет	5,187	5,388	5,531	5,458	5,660	5,802	5,622	5,823	5,98
6 "	5,277	5,479	5,622	5,548	5,750	5,894	5,712	5,914	6,058
7 "	5,354	5,555	5,699	5,625	5,827	5,970	5,789	5,990	6,135
8 "	5,420	5,621	5,765	5,692	5,894	6,037	5,856	6,058	6,201
9 "	5,478	5,680	5,823	5,756	5,952	6,070	5,914	6,117	6,260
I0 "	5,531	5,732	5,876	5,803	6,005	6,148	5,967	6,169	6,3128

ных температур, т.е. минимальная глубина, до которой не достигают суточные и сезонные колебания температуры, м; $t_{нс}$ – температура на глубине $h_{нс}$, обычно равная среднегодовой температуре почвы в данном районе.

Пластовая температура $t_{пл}$ в данной скважине определяется непосредственным замером, либо по формуле

$$t_{пл} = t_{нс} + \Gamma(\mathcal{L} - h_{нс})$$

где

$\mathcal{L}$ – глубина середины перфорации в данной скважине, м.

Теплоемкость горных пород $C_п$ обычно изменяется весьма незначительно – 0,18 – 0,20 ккал/кг для сухого скелета. В условиях насыщения влагой теплоемкость горных пород возрастает и может быть принята равной $C_п$ = 0,3 ккал/кг, или 700 ккал/м^3.

Теплопроводность горных пород $\lambda_п$ (ккал/м.ч.град) – основной фактор, влияющий на коэффициент теплоотдачи от газа в пласт. Теплопроводность горных пород возрастает с увеличением их плотности. На рис. 11 приводится график зависимости теплопроводности сухого скелета неорганических горных пород от их плотности.

Влияние влагосодержания в породах учитывается умножением значения $\lambda_п$, полученного по этому графику, на поправочный коэффициент f, значение которого в зависимости от влажности пород можно определить по графику, приведенному на рис. 12.

Для определения теплопроводности глинистых пород разреза можно воспользоваться приближенной зависимостью от глубины залегания глинистого пласта, приведенной на рис. 13, а теплопроводность мерзлых пород в зоне распространения вечной мерзлоты определяется по графику на рис. 14.

По известному из геологического разреза литологическому составу можно определить плотность и пористость горных пород, зная которые по графикам рис. 11 и 12, находят теплопроводность пород $\lambda_{пi}$ во всех интервалах и вычисляют средневзвешенную теплопроводность по формуле;

$$\lambda_п = \frac{\Sigma \lambda_{пi} h_i}{\Sigma h_i}$$

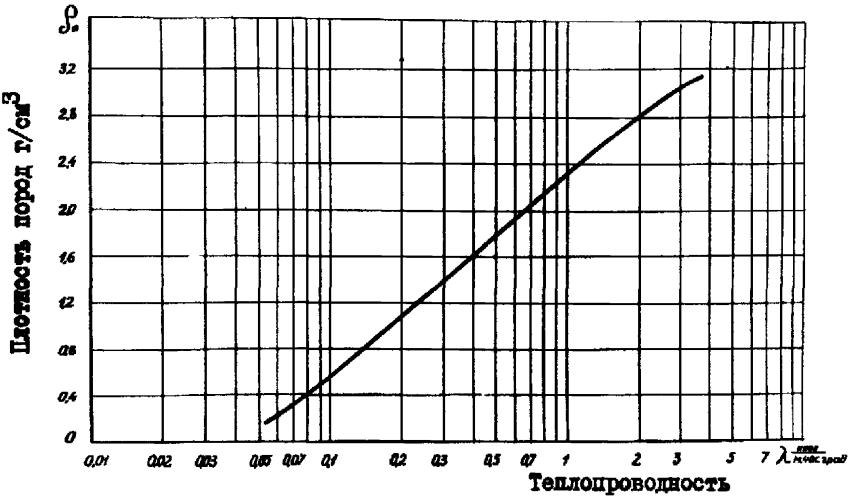


Рис.II. Зависимость теплопроводности сухого скелета горных пород от их относительной плотности.

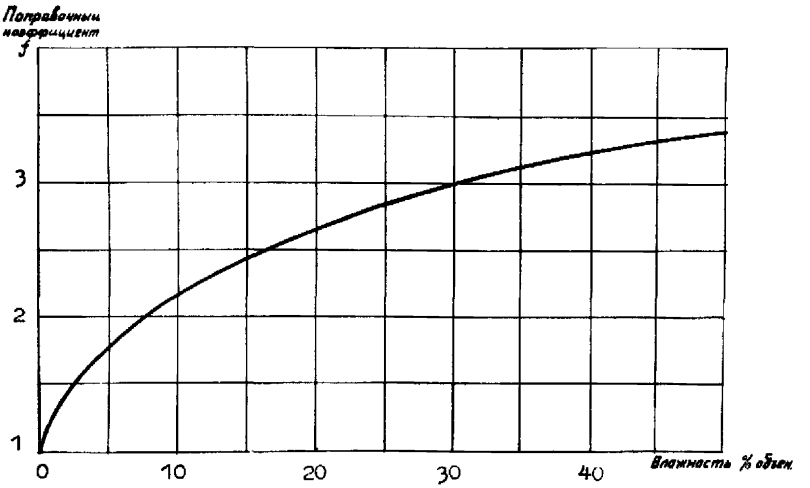


Рис.I2. Поправочный коэффициент для определения теплопроводности влажных горных пород.

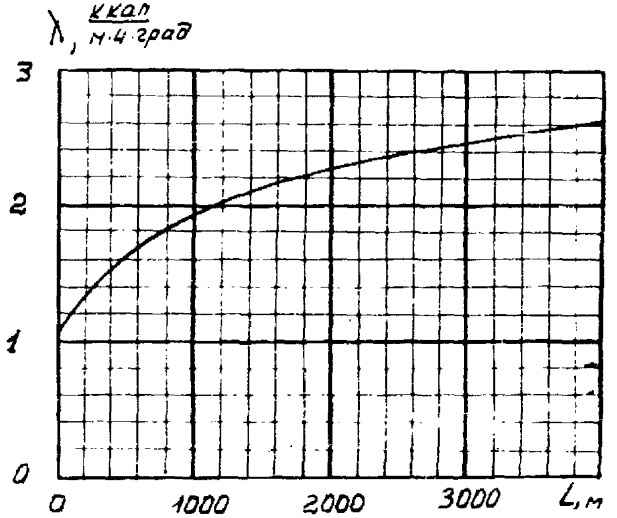


Рис. 13. Теплопроводность глин в зависимости от глубины залегания.

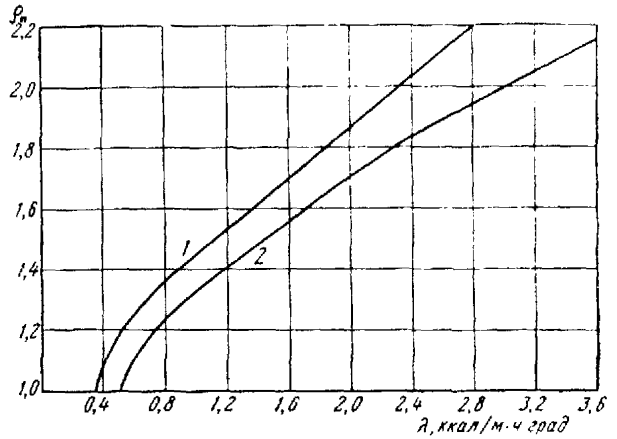


Рис.14.Теплопроводность мерзлых пород в зависимости от их объемной плотности.

В таблице 5 приведен пример расчета теплопроводности горных пород по геологическому разрезу скв. 3 Средне-Вилюйской площади Якутской АССР, причем колонки 2-5 заполнены на основании каротажных диаграмм, а колонки 6-10 - по графикам, приведенным на рис. 11-14.

Средневзвешенная по разрезу теплопроводность горных пород Средне-Вилюйского месторождения оказалась равной

$\lambda_п = \frac{7785}{2500}$ = 3,12 ккал/м.ч.град. Однако из-за наличия в разрезе многолетней мерзлоты в расчетах следует применять отдельно теплопроводность мерзлых пород $\lambda_м$ = 3,4 ккал/м.ч.град и теплопроводность остальной части разреза $\lambda_п$ = 3,08 ккал/м.ч.град.

Теплоемкость газа $C_р$ (ккал/кг.град) может быть определена с достаточной для наших целей точностью по графикам на рис.15 (9), где даются значения $C_р$ для природного газа удельного веса 0,60; 0,65; 0,70 при различных давлении и температуре. В случае наличия газа другого удельного веса $C_р$ находится по графикам методом линейной интерполяции.

Коэффициент Джоуля-Томсона D_i (град/ат) определяется по номограмме, приведенной на рис. 16.

Номограмма на рис. 15 построена Э.А.Будагяном / 3 / для чистого метана, и ею можно пользоваться с достаточной в практических целях точностью для природного газа с удельным весом до 0,6 (содержание метана не меньше 90%).

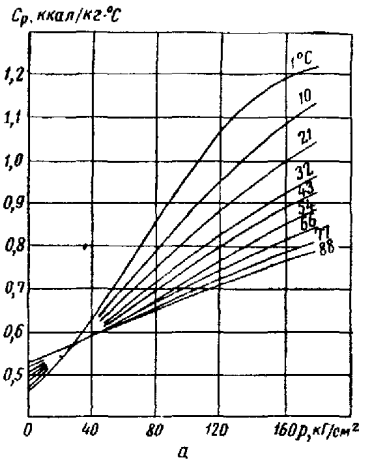
Для определения D_i по этой номограмме сначала определяют интегральный дроссель-эффект при средней температуре в скважине, для чего проводят линию, параллельную изоэнтальпе на графике рис. 16 от точки с координатами $P_{заб}$ и $t_{ср}$ до давления $P_у$ и определяют понижение температуры за счет дроссель-эффекта. Разделив Δt на ΔP, получаем значение D_i.

Например, требуется определить коэффициент Джоуля-Томсона при снижении давления от P_1 = 134 ат до P_2 = 56 ат сухого (метанового) газа с начальной температурой t_1 = 24°С. Проводим линию, параллельную изоэнтальпам, от точки с начальной температурой и давлением до конечного давления 56 ат. Температура в

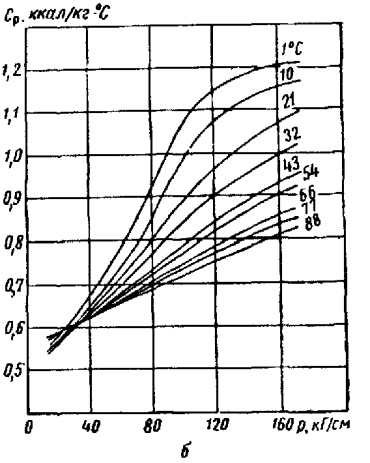
Таблица 5

Породы	Интервал залегания, м	Средняя глубина залегания, м	Мощность h, м	Плотность ρ, г/см³	Влажность горных пород % объемные	λ сух, ккал / м.ч. град	f	λ_{ni}, ккал / м.ч. град	$\lambda_i h_i$
I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0
Мергельные пески с незначительными прослоями глин	0-470	-	470	2,I	-	-	-	3,40	I600
Пески и песчаники	470-I390	-	7I0	2,2	0,29	0,85	2,95	2,5I	I780
Алевролиты	470-I090	-	2I0	2,3	0,26	I,00	2,80	2,80	588
Глины (аргиллиты)	I390-I450	I420	60	-	-	-	-	2,I0	I26
Песчаник	I450-2350		900	2,5	0,23	I,35	2,75	3,7I	3340
Аргиллиты	2350-2500	2470	I20	-	-	-	-	2,50	300
Песок газоносный	2400-2500	2450	30	2,5	0,07	I,35	2,00	I,70	5I

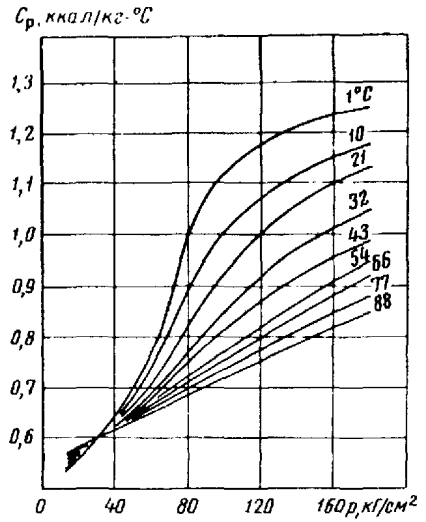
$\Sigma = 2500$ $\Sigma = 7785$



а



б



в

Удельный вес газа:
а – γ = 0,06;
б – γ = 0,65;
в – γ = 0,70.

Рис.15. Теплоемкость природного газа в зависимости от давления и температуры.

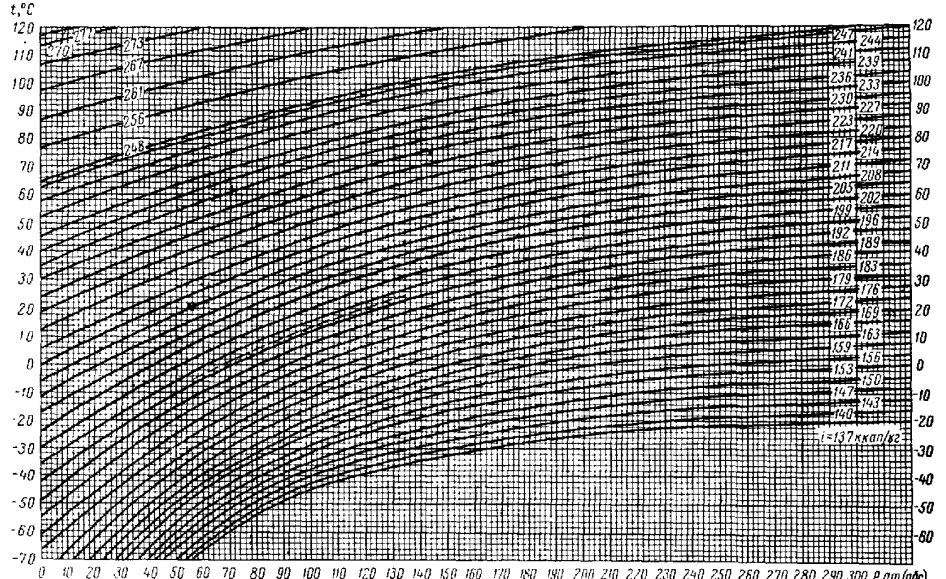


Рис.I6. Номограмма для определения интегрального дроссель-эффекта метана.

этой точке t_2 оказалась равной $-5^{\circ}C$.

Следовательно, $\Delta t = 29^{\circ}C$, а коэффициент Джоуля-Томсона

$$D_i = \frac{\Delta t}{\Delta p} = \frac{29}{134-56} = 0{,}362 \ град/ат$$

Кроме вышеуказанных данных, для расчета распределения температуры по стволу скважины необходимо знать время работы скважины τ (час) от начала ее эксплуатации, пластовое и забойное давление на момент расчета (ат), давление на головке скважины, а также весовой расход газа G в кг/ч, который определяется по формуле:

$$G = 54\,Q\gamma$$

где Q - дебит газа, тыс.м^3/сутки; γ - относительный удельный вес газа по воздуху.

Для расчета устьевой температуры газа в работающей скважине при наличии слоя многолетней мерзлоты можно пользоваться уравнением / 6 /:

$$t_y = t_{нс} + (t_0 - t_м)e^{-\alpha_м \ell_м} + \frac{1-e^{-\alpha_м \ell_м}}{\alpha_м}\left(\Gamma_м - \frac{D_i(p_{заб}-p_y)}{\ell} - \frac{A}{c_p}\right)$$

где $\ell_м$ - глубина слоя многолетней мерзлоты, м; t_0 - температура газа при входе в зону многолетней мерзлоты, $^{\circ}C$. Остальные обозначения см. выше.

Величина t_0 определяется по уравнению t_ℓ при $\ell = \ell_м$

Значение $\alpha_м$ определяется по уравнению 3, в котором теплопроводность мерзлых грунтов $\lambda_п$ находится по графику на рис.I4.

Точность расчета по описанной методике составляет $\pm 3^{\circ}C$ при определении значения теплопроводности горных пород по приближенным графикам на рис. II-I4. При уточнении значения средневзвешенной по разрезу теплопроводности горных пород по результатам температурных измерений в работающих скважинах точность расчетов можно повысить до $\pm 1{,}5^{\circ}C$.

Расчет распределения температуры газа по длине шлейфа осуществляется по формуле В.Г.Шухова:

$$t_x = t_{ср} + (t_0 - t_{ср})\, e^{-\frac{K \pi d}{G C_p} \cdot x}$$

где t_x - температура газа на расстоянии x м от устья скважины, °С;

t_0 - температура газа в начале шлейфа, °С;

$t_{ср}$ - температура окружающей среды, °С;

d - наружный диаметр трубопровода, м;

G - весовой расход газа, кг/час;

C_p - теплоемкость газа, ккал/кг. град;

K - коэффициент теплопередачи от трубопровода в окружающую среду, ккал/м^2.час.град.

При подземной прокладке нетеплоизолированных шлейфов значение "К" можно принять равным: для сухого песка 1,0, для сухой глины - 1,25, для грунтов, полностью насыщенных влагой - 3,0 ккал/час.м^{2}град.

При наземной прокладке теплоизолированных шлейфов коэффициент теплопередачи через многослойную цилиндрическую стенку определяется уравнением [2].

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1 d_1} + \frac{1}{2\lambda_1} \ln \frac{d_2}{d_1} + \frac{1}{2\lambda_2} \ln \frac{d_3}{d_3} + \frac{1}{\alpha_2 d_3}}$$

где d_1 и d_2 - внутренний и наружный диаметр трубопровода, м;

d_3 - наружный диаметр теплоизоляции, м;

α_1 - коэффициент теплоотдачи от газа к внутренней стенке трубы, ккал/м^{3}час.град;

α_2 - коэффициент теплоотдачи от наружной стенки трубопровода к окружающей среде;

λ_1 - теплопроводность материала труб, ккал/м.час. град;

λ_2 - теплопроводность теплоизолирующего материала, ккал/м.час.град.

Поскольку теплопроводность материалов является справочной величиной (например для стали Ст.3 λ = 48 ккал/м.час.град), а геометрические размеры трубопроводов известны, наибольшие затруднения при вычислении "К" вызывает определение значений α_1 и α_2.

Коэффициент теплопередачи α входит в безразмерное уравнение подобия процессов теплопередачи - критерий Нуссельта

$$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}$$

где λ - теплопроводность теплонесущей или тепловоспринимающей среды.

Для определения коэффициента теплопередачи α_1 при турбулентном движении газа в трубопроводе значение критерия Нуссельта определяется из выражения [9]

$$Nu_1 = 0{,}023\ Re^{0{,}8}\ Pr^{0{,}4}$$

а для нахождения коэффициента α_2 значение Nu_2 определяется из критериального уравнения теплоотдачи при поперечном обтекании трубы воздухом [2]

$$Nu_2 = 0{,}25\ Re^{0{,}6}\ Pr^{0{,}38}$$

Критерий Рейнольдса Re в этих уравнениях отражает влияние вынужденной конвекции, а критерий Прандтля Pr - влияние физических свойств теплонесущей или тепловоспринимающей среды на коэффициент теплопередачи α.

Величина критерия Рейнольдса подсчитывается по формуле

$$Re = \frac{W d \rho}{\mu}$$

где W - скорость движения газа в трубопроводе или скорость ветра, м/сек;

d - диаметр трубопровода, м;

ρ - плотность газа или воздуха, кг/м^3.

μ - вязкость газа, $\frac{кг}{м.сек.}$

Значение критерия Прандтля определяется по формуле

$$Pr = 3600 \frac{\mu Cp}{\lambda}$$

где Ср - теплоемкость газа или воздуха, ккал/кг.град.

Теплофизические свойства воздуха при нормальном давлении, необходимые для определения коэффициента теплопередачи α_2, приведены в таблице 6.

Таблица 6

t, °С	ρ кг/м³	Ср ккал/кг.град	λ ккал/м.час.град	$\mu \cdot 10^6$ кг/сек.м	Re	$Pr^{0,38}$
-50	1;584	0,242	0,0175	14,61	0,728	0,886
-30	1,453	0,242	0,0189	15,69	0,723	0,884
-10	1,342	0,241	0,0203	16,67	0,712	0,579
0	1,293	0,240	0,0210	17,16	0,707	0,846
10	1,247	0,240	0,0223	17,65	0,705	0,875
30	1,165	0,240	0,0237	18,65	0,701	0,874
50	1,093	0,240	0,0249	19,61	0,698	0,873

Для природного газа, проходящего по шлейфу значения теплоемкости Ср приведены на рис. 15. Для определения вязкости газа μ при инженерных расчетах можно воспользоваться зависимостью вязкости метана от температуры и давления, приведенной на рис.17. Теплопроводность метана изменяется от 0,026 ккал/м.час.град при 0°С до 0,031 ккал/м.час.град при 50°С и этими значениями можно воспользоваться при определении теплопроводности природного газа. Плотность газа при рабочих условиях вычисляется по формуле

$$\rho = \frac{1,293 \cdot \gamma \cdot 273 \cdot P}{T}$$

где T - абсолютная температура, °С;

P - давление газа в трубопроводе, ат;

γ - относительный удельный вес газа по воздуху.

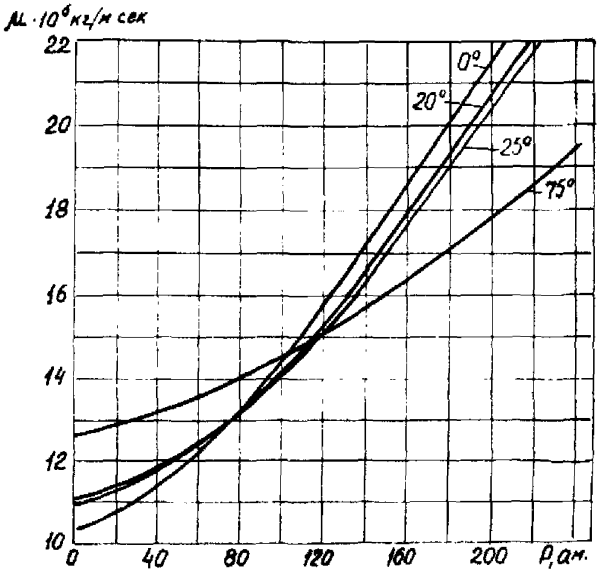


Рис.17. Зависимость вязкости метана от давления при различных температурах.

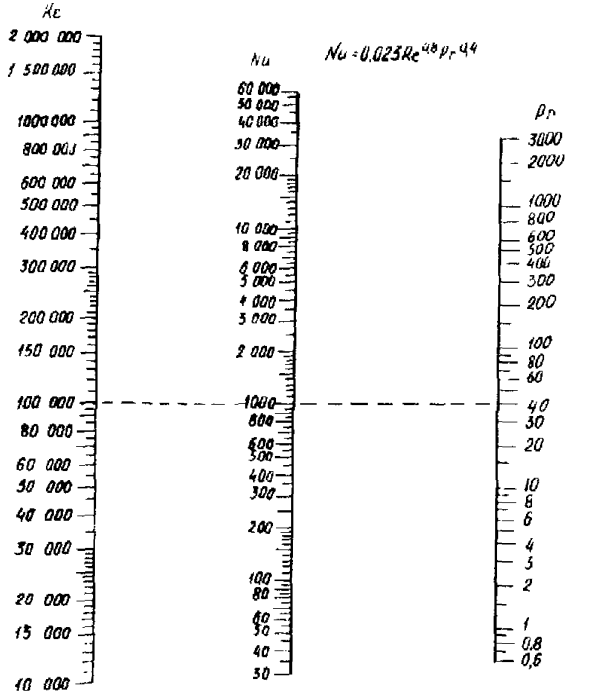


Рис. 18. Номограмма для определения критерия Нуссельта при $Re > 10000$.

Определение N_{v_1} согласно вышеприведенному уравнению проще всего вести по номограмме, приведенной на рис. 18 . Для этого значение Re соединяется со значением P_τ , на пересечении этой линии со средней прямой читается значение N_v, откуда находится величина α_I.

2. Давление

Давление на забое и по стволу простаивающей газовой скважины определяется непосредственным измерением глубинными манометрами или вычисляется по статическому давлению на устье по барометрической формуле [8] :

$$P_\ell = P_{ст} e^{S}$$

где P_ℓ - давление на глубине ℓ , ат; $P_{ст}$ - статическое давление на устье закрытой скважины, ат; e = 2,7183 - основание натуральных логарифмов;

$$S = \frac{0,03415\,\gamma\ell}{Z_{ср} T_{ср}}$$

где γ - относительный удельный вес газа по воздуху; $Z_{ср}$ - средний коэффициент сжимаемости; $T_{ср}$ - средняя абсолютная температура газа в интервале от 0 до ℓ , м, равная $(T_у + T_\ell)/2$, °К; $T_у$ - температура газа на устье скважины, °К; T_ℓ - температура газа на глубине ℓ , °К.

Для определения e^S можно пользоваться приближенной формулой

$$e^S = \frac{2 + S}{2 - S},$$

которая при глубине меньше 2000 м дает достаточную для практических целей точность.

При движении газа по колонне фонтанных труб распределение давления по стволу скважины можно определить при помощи глубинного манометра или расчетом по формуле

$$P_\ell = \sqrt{P_у e^{2S} + 1,377\lambda \frac{Z^2_{ср} T^2_{ср}}{d^5_{вн}} \left(e^{2S} - 1\right) Q^2}$$

где $P_у$ - давление на устье работающей скважины, ат; Q - дебит газа, тыс.м^3/сутки; $d_{вн}$ - внутренний диаметр фонтанных труб, см; λ - коэффициент сопротивления трения при движении газа, безразмерный. Остальные обозначения прежние.

При движении газа по кольцевому пространству между обсадной колонной и фонтанными трубами в предыдущую формулу вместо диаметра труб $d_{вн}$ вводят эффективный диаметр:

$$d_{эф} = \sqrt{\frac{4F}{\pi}} = \sqrt{D_{вн}^2 - d_{вн}^2}$$

где F - площадь поперечного сечения, по которому движется газ, см^2.

Коэффициент сжимаемости Z, входящий в приведенные выше формулы, характеризует отклонение реальных газов от закона состояния идеального газа.

Более подробные указания по расчетному или экспериментальному определению распределения давления по стволу скважин содержатся в "Инструкции по исследованию скважин" / 8 /.

3. Влагосодержание.

Влагосодержание природных газов, полностью насыщенных влагой при данном давлении и температуре определяется по обобщенной номограмме влагосодержания природных газов усредненного состава плотностью 0,6, приведенной на рис. I9 / II /. Равновесное содержание паров воды в газе выражено в кг на I000 нм^3 газа, не содержащего азота и находящегося в контакте с пресной водой. Кривая гидратообразования ограничивает область равновесия паров воды над гидратом, ниже этой кривой влагосодержание кривой дано для условий метастабильного равновесия паров воды над переохлажденной водой, а не для равновесия гидрат-лед [I6]. Погрешность определений влажности газов с плотностью, близкой к 0,6, не превышает I0%, что допустимо для технологических целей.

При прорыве в скважину пластовой воды определение количества свободной влаги в стволе скважины по номограмме теряет смысл. В этом случае для расчетов количества вводимого ингибитора нужно использовать только результаты измерения количества жидкости, отбиваемой в сепараторах.

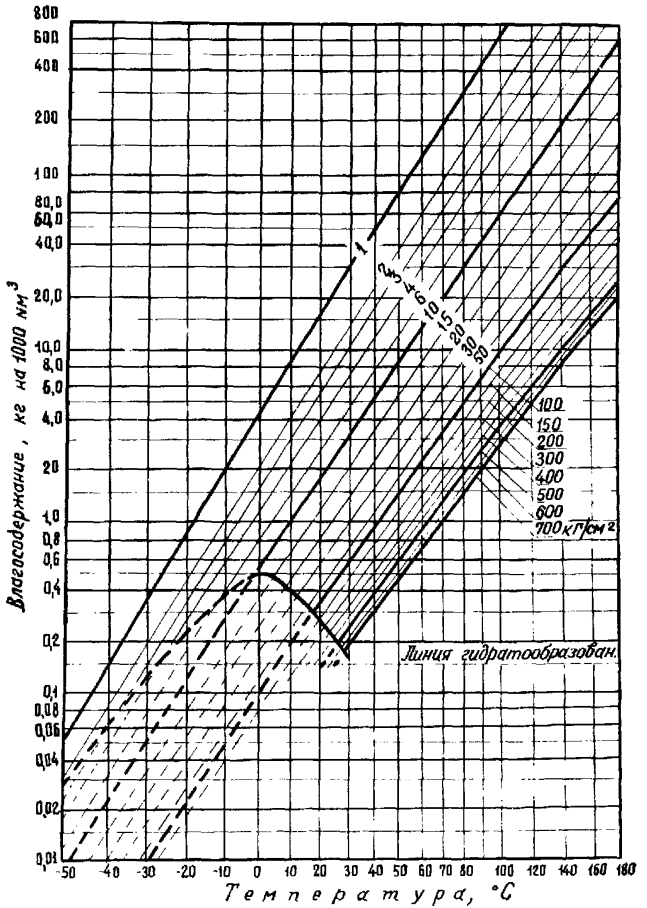


Рис. 19. Номограмма влагосодержания природных газов удельного веса 0,6.

§4. Выделение зоны возможного гидратообразования в скважинах и шлейфах

Для успешной борьбы с гидратами в стволах скважин необходимо заранее знать глубину зоны возможного образования гидратов как в простаивающей, так и в работающей скважине.

Ее следует определять, сравнивая температуру и давление начала гидратообразования газа данного состава с температурой и давлением в стволе скважины. Методика определения всех этих факторов подробно изложена в предыдущих разделах.

Определение области возможного образования гидратов проще всего проводить графическим способом. Для этого нужно расчетным путем или по результатам непосредственных замеров определить распределение давления и температуры по стволу скважины, работающей при заданном дебите. Затем на графике распределения температуры от глубины скважины (см.рис.20, кривая I) на ось глубин с помощью несложного дополнительного построения (кривая 2) наносятся давления, соответствующие этим глубинам. В этой новой системе координат "давление-температура" строится кривая равновесных условий гидратообразования (кривая 3) для газа данного состава. Точка пересечения полученных кривых даст искомую глубину, выше которой в скважине возможно гидратообразование. Для условий скв. № 5 Усть-Вилюйского месторождения эта глубина, как видно из рис. 20, составила I420 м.

Определение места возможного гидратообразования в шлейфах также осуществляется сопоставлением условий гидратообразования с температурой и давлением газа в шлейфе. Для расчета распределения температуры газа по шлейфу можно воспользоваться формулой Шухова. Методика расчета по этой формуле изложена в § 2 этой главы.

Определение места нахождения уже образовавшейся пробки в трубопроводе производится следующим образом. Одновременно закрываются задвижки в начале и конце участка трубопровода, в котором образовалась пробка и фиксируются давление P_I в начале и P_2 в конце участка в момент отсечки. Через некоторое время давление по шлейфу выровняется до некоторого значения P_3. Расстояние $\mathcal{L}_1$ от начала участка до пробки подсчитывается по формуле

$$\mathcal{L}_1 = \mathcal{L}\,\frac{P_3 - P_2}{P_1 - P_2}$$

где $\mathcal{L}$ – длина всего участка.

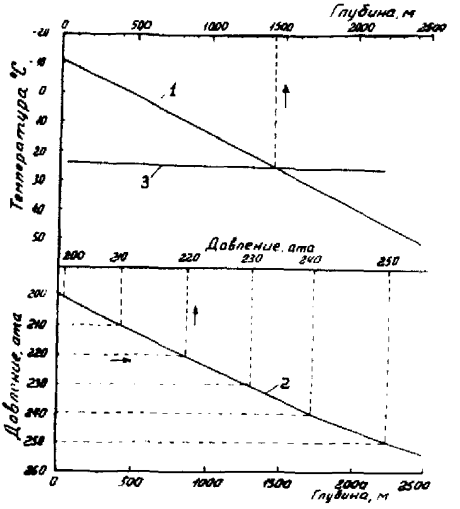


Рис. 20. Определение глубин гидратообразования в скважине.

I – распределение температуры по стволу скважины;

2 – распределение давления по стволу скважины;

3 – условия начала гидратообразования.

ГЛАВА II. БОРЬБА С ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕМ С ПОМОЩЬЮ ИНГИБИТОРОВ

§ I. Физико-химическая характеристика ингибиторов гидратообразования

Для предупреждения образования гидратов в потоке газа необходимо устранить хотя бы одно из основных условий образования гидратов: высокое давление, низкую температуру или свободную влагу. В связи с этими основными методами борьбы с гидратами являются понижение давления, повышение температуры, осушка газа, а также изменение условий равновесия системы газ-гидрат-вода путем ввода антигидратных ингибиторов.

При добыче и промысловой подготовке газа к транспорту самым распространенным и действенным способом борьбы с гидратообразованием является применение ингибиторов.

Ингибиторы гидратообразования вводятся в поток газа при сохранении его температуры и давления. Растворяясь в воде, имеющейся в потоке газа, ингибиторы снижают давление паров воды. При этом если гидраты и образуются, то при более низкой температуре, чем в чистой воде. Ввод ингибиторов на уже образовавшиеся отложения гидратов также снижает давление паров воды, равновесие гидрат-вода нарушается, упругость паров воды над гидратом оказывается большей, чем над водным раствором, что и приводит к разложению гидратов.

В качестве ингибиторов в промысловых условиях чаще всего применяется метанол, водные растворы гликолей и хлористого кальция. Основные сведения об этих ингибиторах проводятся ниже [4].

Метиловый спирт.

Химическая формула CH_3OH, молекулярный вес 32,04, другие названия – метанол, древесный спирт, карбинол – первый представитель низших одноатомных спиртов, представляет собой бесцветную жидкость, иногда с резким запахом (зависит от способа получения и очистки). Метанол смешивается с водой во всех отношениях без следов помутнения и опалесценции. Давление паров метанола при $20^{\circ}C$ составляет 89 мм.рт.ст., температура замерзания – $97,1^{\circ}C$, кипения + $64,65^{\circ}C$. Изменение плотности водных раст-

воров метанола от весового процента метанола в растворе представлено в табл. 7.

Таблица 7

Плотность водных растворов метанола в зависимости от концентрации и температуры

Концентрация, % вес	Температура, °С			
	0	10	15	20
0	0,9999	0,9997	0,9989	0,9982
5	9914	9912	9904	9896
10	9842	9834	9825	9815
15	9780	9764	9752	9740
20	9725	9700	9683	9666
25	9666	9632	9570	9592
30	9604	9560	9537	9515
35	9534	9484	9458	9433
40	9459	9403	9374	9345
45	9377	9316	9284	9252
50	9287	9221	9188	9156
55	9191	9122	9087	9052
60	9090	9018	8982	8946
65	8980	8911	8873	8834
70	8869	8794	8755	8715
75	8754	8676	8634	8592
80	8634	8551	8510	8469
85	8510	8422	8381	8340
90	8374	8287	8245	8202
95	8240	8152	8107	8062
100	8102	8009	7963	7917

В табл.8 приведены некоторые другие свойства, которыми должен обладать поступающий на промыслы метанол по ГОСТ 2222-65.

Таблица 8.

Показатели	Синтетический	Лесохимический	
		I сорт	II сорт
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость без механических примесей		
Плотность ρ_4^{20}, г/см^3	0,791–0,793	0,793	0,795
Пределы кипения в °С при атмосферном давлении 760 мм.рт.ст.:			
начало кипения, не ниже	64,0	64,0	63,5
конец кипения, не выше	65,0	66,0	66,0
В этих пределах должно отгоняться не менее, % об	99,0	98,0	97,0
Кислотное число в мг КОН на I г CH_3OH, не более	0,03	0,02	0,04
Эфирное число в мг КОН на I г CH_3OH	0,08	0,2	0,4
Содержание серы, не более,%	0,002	Не нормируется	
Содержание железа, не более, %	0,001	-"-	-"-

Хлористый кальций.

Химическая формула $CaCl_2$, молекулярный вес 111. Безводный $CaCl_2$ представляет собой белые кристаллы кубической формы, сильно гигроскопичные, расплывающиеся на воздухе. Плотность $CaCl_2$ 2,15 г/см^3, температура плавления 772°С. Водные растворы хлористого кальция имеют иногда бледно-желтый или желтый цвет, что обусловлено наличием примесей железа. Растворимость хлористого кальция (в граммах на 100 г воды) при 20°С составляет 74,5; при 100°С – 159,0.

В табл. 9 и на рис. 21 (кривая I) представлены данные по температуре замерзания растворов $CaCl_2$.

Из данных табл. 9 следует очень важный вывод: применение более чем 30–35% (вес) растворов хлористого кальция, особенно в зимних условиях, нецелесообразно, так как при более высоких концентрациях (>37%) из раствора будут выпадать кристаллы хло-

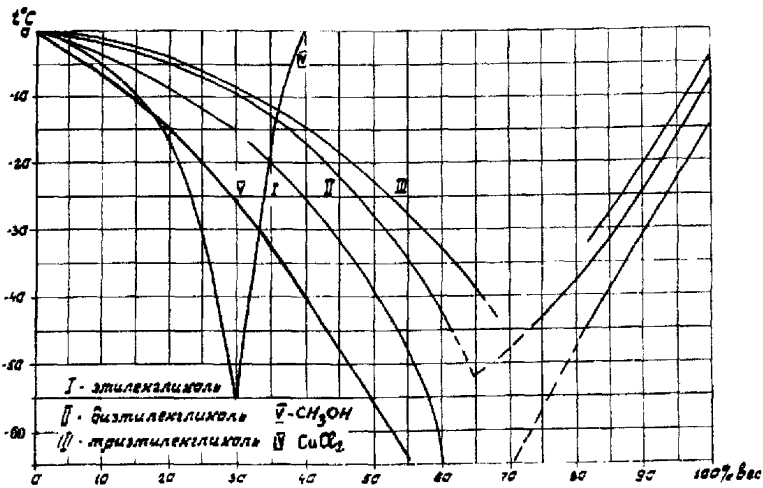


Рис.2I. Температура замерзания водных растворов:
I - хлористый кальций;
2 - этиленгликоль;
3 - диэтиленгликоль;
4 - триэтиленгликоль;
5 - метанол.

ристого кальция уже при температуре, близкой к $0^{o}C$.

В химической промышленности $CaCl_2$ в больших количествах получают при изготовлении соды аммиачным способом (побочный продукт), действием соляной кислоты на известняки и др. Требования к хлориду кальция по ГОСТ 450-58, ВТУ МХП 4401-55, УМТУ 2022-77, ВТУ МХП 2046-50 представлены в табл. I0. Хлористый кальций может поступать на промысел как в виде 30-35%-ного раствора, так и в виде порошка. В последнем случае раствор хлористого кальция приходится готовить на промысле [5]. С этой целью в емкость для приготовления раствора заливают стабильную нефть или соляро-мазутную фракцию в таком количестве, чтобы слой углеводородной жидкости в максимальном горизонтальном сечении имел толщину не менее 3 см. В эту же емкость заливают требуемый объем воды, а также засыпают твердый хлористый кальций.

Таблица 9

Плотность: г/см^3	$CaCl_2$, вес.%	$t_{зам}$, °С	$t_{кип}$, °С
I,00	0,I	0,0	-
I,05	5,9	-3,0	-
I,I0	II,5	-7,I	I02,3
I,I5	I6,8	-I2,7	I03,8I
I,20	2I,9	-2I,2	I06,82
I,25	26,6	-34,6	I08,30
I,26	27,5	-38,6	I08,82
I,27	28,4	-43,6	I09,40
I,28	29,4	-50,I	II0,02
I,286	30,0	-55,0	II0,34
I,336	35,0	-20,0	II4,40
I,386	40,0	0,0	II9,I0

Растворение твердого хлористого кальция производится при интенсивном барботировании воды горячим паром. Пар вводится через специальную насадку для улучшения контакта с раствором и лучшего его перемешивания.

Контроль концентрации растворов хлористого кальция производится проверкой удельного веса раствора ареометром. Для повышения точности определения замер плотности необходимо проводить при температуре раствора 20°С, для чего проба с раствором хлористого кальция в зимних условиях обязательно вносится в обогреваемое помещение. Добавление к раствору твердого хлористого кальция прекращают после того, как удельный вес раствора достигает I,27-I,30. Особенно строго следует соблюдать верхний предел.

Растворы хлористого кальция в присутствии воздуха агрессивно действуют на металл газопроводных труб, что обусловлено наличием кислорода в растворе. Для уменьшения коррозионной активности растворов хлористого кальция рекомендуется метод десорбционного обескислороживания, осуществляемый обработкой растора $CaCl_2$ природным газом при интенсивном перемешивании.

Таблица 10

Показатели, % вес	Жидкий		Плавленный			Обезвоженный		Безводный
	I сорт	II сорт	I сорт	II сорт	Из отходов производ. магния	I сорт	II сорт	
$CaCl_2$, не менее	38	32	67	67	65	95	85	92
$MgCl_2$, не более	-	-	0,3	-	-	0,6	-	-
Сульфаты в пересчете на SO_4, не более	-	-	-	-	-	0,006	-	0,06
Железо, не более	0,01	-	0,02	0,05	0,3	0,004	-	0,004
$KClO_3$, не более	отсут.	1,2	отсут.	2,7	5,0	Отсутствует		-
Хлориды в пересчете на NaCl, не более	3,0	3,0	2,0	-	-	-	-	-
Щелочные металлы и Mg, не более	-	-	-	-	-	-	-	0,15
Остаток, нерастворимый в воде, не более	0,03	0,2	0,2	0,5	2,0	0,2	-	8,0

При этом происходит диффузия растворенного кислорода в природный газ и в результате достаточно полное удаление кислорода из раствора хлористого кальция.

В промысловых условиях обработку раствора $CaCl_2$ природным газом следует сочетать с наливом на поверхность раствора стабильной нефти или соляро-мазутной фракции, что исключает контакт с воздухом и растворение кислорода в растворе.

Приготовленный раствор перекачивается насосом в емкость для хранения раствора, куда также предварительно заливается защитный слой углеводородной жидкости, имеющей в наибольшем се-

чении резервуара толщину 2 - 3 см. Нагнетательный рукав от насоса должен находиться ниже защитного слоя.

В последнее время подтверждено, что некоторые водорастворимые ингибиторы коррозии в 30%-ном растворе $CaCl_2$ являются эффективными добавками, в несколько раз уменьшающими скорость коррозии в атмосфере природного газа. Такими добавками к 30%-ному раствору $CaCl_2$ являются: K_2CrO_4 - 0,01%, УФЭ-8 или катапин А - 0,1%. Цены на эти добавки сравнительно невысоки и удорожают раствор $CaCl_2$ всего на 2 - 3%. При наличии на промысле перечисленных выше антикоррозионных добавок их следует ввести в раствор хлористого кальция в указанных количествах.

При поставке на промысел жидкого хлористого кальция (см. табл. 10) его надо обескислородить и перекачать в емкость для хранения под защитный слой. Удаление кислорода из раствора осуществляется нагревом до кипения под защитным слоем углеводородной жидкости. Для этого раствор заливается в общую емкость под защитный слой и нагревается до кипения (но не кипятится), после чего раствор перекачивается насосом в емкость для хранения из-под слоя защитной жидкости емкости, в которой производился нагрев раствора, под защитный слой емкости для хранения раствора.

Гликоли.

Под общим названием гликоли часто объединяют три вещества - этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ).

Этиленгликоль:

химическая формула $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$, молекулярный вес 62,07. Другие названия: гликоль, этандиол-1,2; ЭГ - простейший представитель α-гликолей - двухатомных спиртов жирного ряда. За счет введения в молекулу ЭГ второй гидроксильной группы (-ОН) происходит сильное повышение температуры кипения и относительной плотности по сравнению с одноатомным этиловым спиртом.

Внешний вид ЭГ - сиропообразная бесцветная, сладковатая жидкость без запаха, хотя технический ЭГ может иметь слабожел-

тую окраску. Летучесть ЭГ очень мала и при 53°С давление его паров составляет I мм.рт.ст., при 20°С - 0,I мм.рт.ст. С водой ЭГ смешивается во всех отношениях. Основные физико-химические характеристики и требования к ЭГ, поступающему на промысла, по ГОСТ II033-64 приведены в табл. II.

Водные растворы этиленгликоля имеют более высокую теплоемкость и теплопроводность, чем водно-спиртовые растворы. Температура замерзания водных растворов ЭГ представлена на рис.2I.

Изменение плотности и температуры замерзания водных растворов ЭГ от весового процента ЭГ в растворе дано в табл. I2.

Диэтиленгликоль:

химическая формула $O\begin{matrix}CH_2CH_2OH\\CH_2CH_2OH\end{matrix}$ или $(CH_2OHC_2)_2O$, молекулярный вес I06,I2, другое название этилендигликоль.

Триэтиленгликоль:

химическая формула $\begin{matrix}CH_2-O-CH_2-CH_2-OH\\CH_2-O-CH_2-CH_2-OH\end{matrix}$ или $(CH_2OCH_2CH_2OH)_2$,

молекулярный вес I50,I7; ДЭГ и ТЭГ являются эфирами двухатомных спиртов, поэтому им присущи химические свойства как спиртов, так и эфиров. По внешнему виду ДЭГ и ТЭГ представляют собой бесцветные (чистые) или слабожелтые (технические) сиропообразные жидкости, смешивающиеся с водой во всех отношениях, еще менее летучие, чем ЭГ. Температура замерзания водных растворов ДЭГ и ТЭГ дана на рис. 2I. Требования к ДЭГ и ТЭГ, а также ряд основных их характеристик представлены в табл. II.

По сравнению с метанолом все гликоли являются более вязкими жидкостями и с увеличением молекулярного веса вязкость чистых веществ увеличивается. На рис. 22 показано изменение вязкости водных растворов ЭГ, ДЭГ и ТЭГ при различных температуре и концентрации гликолей.

При разбавлении гликолей вязкость растворов резко снижается. Так при 20°С вязкость 95%-ных (вес) растворов ДЭГ и ТЭГ рав-

Таблица II

Показатели	ЭГ	ДЭГ	ТЭГ
Температура кипения, °С			
при 760 мм.рт.ст.	I98	245	287,4
-"- 50 -"-	I23	I64	I98
-"- I0 -"-	9I	I28	I62
Температура замерзания, °С	-I2,6	-9	-7,6
Плотность при 20°С, г/см^3	-	I,II58-I,II63	I,I254-I,I274
Содержание основного вещества не менее, %	96	96,5	-
Температурные пределы кипения в °С при 760 мм.рт.ст.:			
начало кипения, не менее	I93	240	275
конец кипения, не выше	200	250	284
в указанных пределах должно отгоняться, не менее, % об	90	90	85
Содержание воды, не более %	0,3	0,4-0,5	-
Вязкость при 20°С, спз	20,9	35,7	47,8
Коэффициент рефракции при 20°С	I,43I6	I,4472	I,4559
Удельная теплоемкость при 20°С, ккал/кг °С	0,56	0,50	0,525
Температура вспышки в открытом тигле, °С	II5	I43	I65,5
Поверхностное натяжение, дн/см	46,49 (20°С)	48,5 (25°С)	45,2 (20°С)
Скрытая теплота парообразования при 760 мм.рт.ст., кал/г	I90,9	I50	99,4
Температура воспламенения в закрытом тигле, °С	III,I	I23,9	I55,I
Температура воспламенения на воздухе, °С	-	350,5	I73,9
Содержание хлориона, не более, %	0,00I	Следы	-
Число омыления, мг КОН на I г продукта	-	Не более 0,40-0,45	-
Ацетильное число, мг КОН на I г продукта	-	725-765	-

Таблица I2.

Концентрация ЭГ, % вес	d_4^{20}	Температура замерзания, °С	Концентрация ЭГ, % вес	d_4^{20}	Температура замерзания, °С
26,4	I,034	-I0	63,I	I,0833	-60
36,4	I,0506	-20	66,7		-75
45,6	I,0627	-30			
52,6	I,07I3	-40	72,I	I,0923	-60
58,0	I,0780	-50	78,4	I,0983	-50

на 30 и 35 спз соответственно, тогда как при этой же температуре для 60%-ных растворов вязкость имеет значение 8-9 спз. С понижением температуры вязкость водных растворов гликолей сильно возрастает, но при температуре в газовых скважинах является допустимой. В литературе почти не приводится данных по влиянию давления на вязкость гликолей, хотя для соединений с длинной и разветвленной цепью (в том числе и для гликолей) увеличение давления должно приводить к значительному увеличению вязкости по сравнению с соответствующими значениями при атмосферном давлении. Так, для ДЭГ вязкость при 70 ат составляет II0-I30 спз, а при атмосферном давлении μ = 30 спз (при 20°С).

На рис.23 приведен график плотности водных растворов гликолей, а также других ингибиторов при 20°С. Этими данными можно пользоваться для определения в промысловых условиях концентрации отработанных ингибиторов, чтобы обеспечить требуемое снижение температуры гидратообразования. Растворимость гликолей в легких углеводородах мала, однако она увеличивается при наличии в конденсате ароматических углеводородов.

При большой скорости газа гликоли иногда образуют пену и эмульсии, что следует устранять введением веществ типа моноэтаноламина (или других пеногасителей).

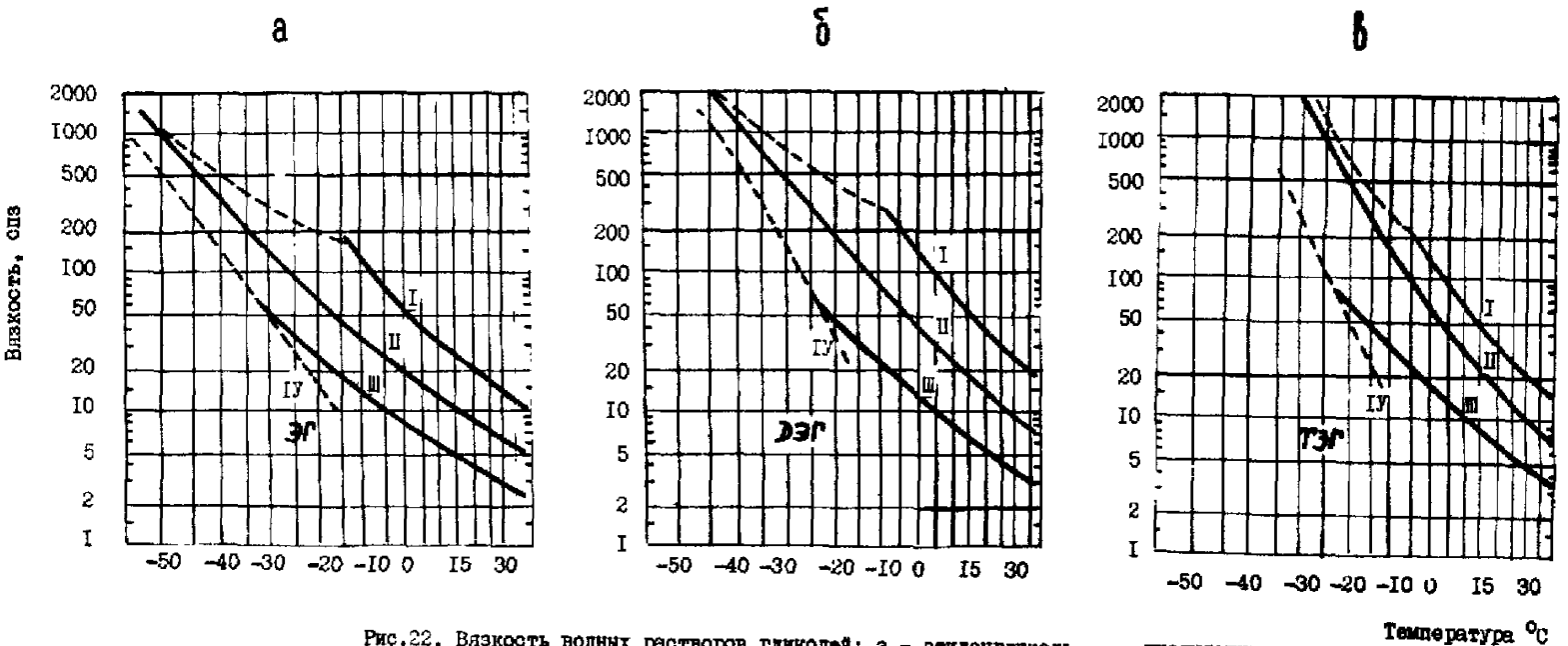


Рис.22. Вязкость водных растворов гликолей: а - этиленгликоль, - диэтиленгликоль, - триэтиленгликоль. I - 100%-ный раствор, II - 75%-ный раствор, III - 50%-ный раствор. IУ - температура замерзания.

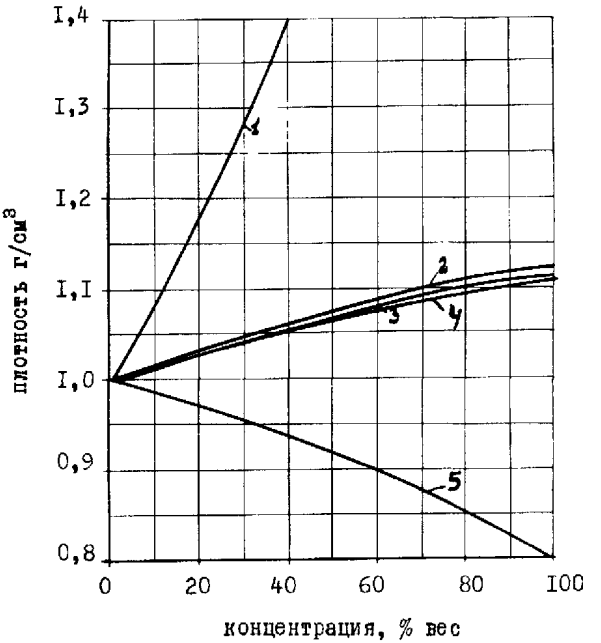


Рис.23. Плотность водных растворов ингибиторов при 20°С. I – $CaCl_2$; 2 – ТЭГ; 3 – ДЭГ; 4 – этиленгликоль; 5 – метанол (при I5°С).

§ 2. Расчет количества вводимого ингибитора.

Расход нелетучего ингибитора $g_н$ определяется количеством свободной воды в потоке газа ΔW, которую требуется перевести в жидкую фазу; ΔW определяется как разность влагосодержания газа в пластовых условиях W_I и на устье скважины W_2. Исходя из уравнения материального баланса, удельный расход ингибитора определим из соотношения

$$g_н = \frac{(W_1 - W_2)\, C_2}{C_1 - C_2}$$

где $g_н$ = расход нелетучего ингибитора, кг на 1000 м^3 газа;

W_1 = влагосодержание газа до ввода ингибитора (в пластовых условиях или на выходе из сепаратора), кг на 1000 м^3 газа;

W_2 – влагосодержание газа в защищаемой точке (на входе в сборный пункт, перед штуцером, на выходе из теплообменника и т.п.), кг на 1000 м^3;

C_I – весовая концентрация свежего ингибитора, %;

C_2 – то же, для отработанного ингибитора, %.

Значение концентрации отработанного ингибитора C_2 определяется в зависимости от степени необходимого понижения температуры Δt, °С (разность между температурой начала гидратообразования и температурой газа в защищаемой точке) по графику, приведенному на рис. 24.

Для легколетучего ингибитора, каким является метанол, удельный расход складывается из количества метанола, необходимого для насыщения жидкой свободной воды и количества метанола, необходимого для насыщения газовой фазы, т.е.

$$g_л = \frac{(W_1 - W_2) \cdot C_2}{C_1 - C_2} + 0{,}001 C_2 \cdot a$$

В этом уравнении "а" – отношение содержания метанола в газе, необходимое для насыщения газа, к концентрации метанола в жидкости. Значения коэффициента "а" при различных давлении и температуре можно найти по рис. 25 [17].

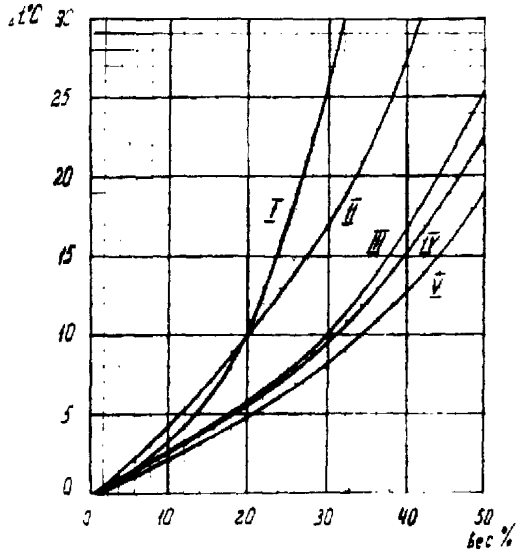


Рис. 24. Понижение температуры гидратообразования различными ингибиторами в зависимости от концентрации:
I - хлористый кальций; 2 - метанол;
3 - ТЭГ; 4 - ДЭГ; 5 - этиленгликоль.

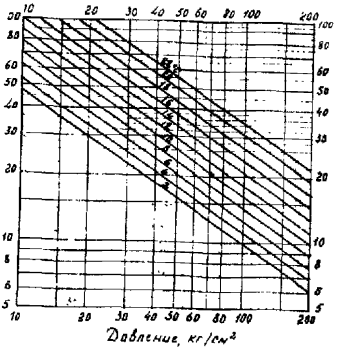


Рис. 25. Равновесная концентрация метанола в паровой фазе при различном давлении и температуре (в г на тыс.м³ на каждый процент метанола в жидкой фазе).

Для определения суточного расхода $g_{сут}$ удельный расход для каждого типа ингибитора требуется умножить на суточный дебит скважины Q в тыс.м³/сутки, т.е.

$$g_{сут} = g \cdot Q$$

Пример I. Определить расход 30% раствора хлористого кальция, требуемого для предотвращения гидратообразования в стволе газовой скв. 3 Средне-Вилюйского газоконденсатного месторождения Якутской АССР при следующих условиях:

$P_{пл}$ = 254,2 ат, $P_у$ = I48,8 ат,

$t_{пл}$ = +53°С, $t_у$ = +I5°С,

дебит скважины Q = 900 тыс.м³/сутки.

Р е ш е н и е. Определим вначале влагосодержание газа в пластовых условиях W_1 и на устье скважины W_2. По номограмме на рис. I9 W_I = 0,88 кг на I000м³, W_2 = 0,I74 кг на I000 м³ газа. Разность $W_I - W_2$ даст количество воды (в кг), конденсирующееся из каждых I000 м³ газа:

$$\Delta W = W_I - W_2 = 0{,}706 \text{ кг}$$

По экспериментальным данным (если их нет, то расчетом) определяется равновесная температура гидратообразования для давления газа на устье скважины. Для нашего примера эта температура (см.уравнение в табл.3) равна 22°С. Величина понижения равновесной температуры Δt, требуемая для предотвращения гидратообразования, составит $\Delta t = 22^\circ - 15^\circ = 7^\circ$С.

По графику на рис. 24 (кривая I) находим, что $\Delta t = 7^\circ$С соответствует концентрация отработанного раствора хлористого кальция, равная 16,7% (вес). Затем по уравнению материального баланса определим удельный расход 30% раствора $CaCl_2$:

$$g = \frac{0{,}706 \cdot 16{,}7}{30 - 16{,}7} = 0{,}883 \text{ кг на } 1000 \text{ м}^3.$$

Суточный расход составит $g_{сут} = Q \cdot g = 0{,}883 \cdot 900 =$ = 794,7 кг/сутки, где Q – дебит скважины, тыс.м^3/сутки.

Плотность 30%-ного раствора $CaCl_2$ (по табл.9) составляет 1,286, что дает суточный расход раствора:

$$g_{сут} = \frac{794{,}7}{1{,}286} = 618 \text{ л/сутки}$$

Нормативный расход ингибитора составит 618 . 1,1 =680л/сут.

Пример 2. Определить количества метанола, которое следует ввести в поток газа для предотвращения гидратообразования в стволе скважины по условиям примера 1.

Решение. Для $\Delta t = 7^\circ$С (см.пример 1) по графику на рис. 24 (кривая 2) определим C_2 – весовой процент метанола в жидкости, C_2 = 15%. Затем по рис.25 для давления 148,8 ат и температуры 15°С определяем коэффициент "а", равный 17. Теперь можно определить удельный расход метанола, подставив в расчетную формулу найденные значения величин C_2 и "а" ($\Delta W = 0{,}706$ кг на 1000 м^3 из примера 1).

$$g = \frac{\Delta W C_2}{100 - C_2} + 0{,}001 \cdot a \cdot C_2 = \frac{0{,}706 \cdot 15}{100 - 15} +$$

$$+ 0{,}001 \cdot 17 \cdot 15 = 0{,}379 \text{ кг на } 1000 \text{ м}^3$$

Суточный расход метанола составит

$$g_{сут} = 0{,}379 \cdot 900 = 342 \text{ кг/сутки}$$

На промысле расход метанола удобнее измерять в литрах. Предложим, что на промысле имеется технический 97%-ный метанол, его удельный вес составляет 0,807 кг/л. Тогда суточный расход метанола составит

$$g_{сут} = \frac{342}{0{,}807} = 424 \text{ л/сутки}$$

Во избежание образования гидратов из-за неравномерности подачи метанола, нормативный расход метанола следует устанавливать на 10 - 15% выше расчетного, что для нашего случая составит 490 л/сутки.

§ 3. Сравнение и выбор ингибиторов гидратообразования.

Определяющими критериями при выборе того или иного ингибитора гидратообразования в условиях добычи газа на Севере являются: способность понижать равновесную температуру гидратообразования, стоимость, растворимость в воде и температура замерзания водных растворов, вязкость и поверхностное натяжение, летучесть паров, взаиморастворимость с газом и конденсатом, а также возможность регенерации ингибиторов в промысловых условиях с малыми потерями, особенно при высокой стоимости ингибиторов.

Одним из основных критериев для выбора ингибитора является величина понижения равновесной температуры Δt, °С - см.рис.24.

Анализ кривых рис.24 свидетельствует о преобладающей эффективности растворов метанола и хлористого кальция, а при больших значениях Δt 30%-ный раствор хлористого кальция оказывается эффективней широко применяющегося метанола. ЭГ и ДЭГ, использование которых в качестве ингибиторов гидратообразования в скважинах в Советском Союзе только начинается, примерно одинаково снижают температуру образования гидратов. Так, при необходимос-

ти снизить температуру гидратообразования на 15°С концентрация отработанного ингибитора должна составлять для ТЭГ 37,5%, для ДЭГ 40% и для ЭГ 44%. Поскольку величина Δt для гликолей примерно одинакова, то для выбора того или иного гликоля необходимо знать другие определяющие факторы, в частности величину потерь при регенерации. Потери гликолей на испарение при существующих методах регенерации составляют для ДЭГ 5-8 г на 1000 м³ газа, а для ТЭГ 0,2-0,3 г на 1000 м³ газа.

Экономическая эффективность различных ингибиторов во многом определяется их стоимостью. В таблице 13 приведена стоимость ингибиторов по Прейскуранту оптовых цен на химическую продукцию № 05-01, введенному с 1.7.1967 г.

Таблица 13.

№№ пп	Ингибитор	Сорт (марка)	Содержание осн. в-ва % вес	Цена за 1 тонну в руб.
1.	Хлористый кальций (по ГОСТ 450-58)	жидкий сорт I	38,0	12-00
		-"- сорт II	32,0	10-00
		обезвоженный сорт I	95,0	100-00
		-"- сорт II	85,0	70-00
		плавленный сорт I	67,0	41-50
		-"- сорт II	67,0	39-50
2.	Спирт метиловый технический (по ГОСТ 2222-65)	синтетический сорт I	98,0	110-00
		лесохимический сорт I	98,0	107-00
		-"- сорт II	97,0	103-00
3.	Этиленгликоль (по ГОСТ 11033-64)	марка А	99,5	620-00
		марка Б	98,0	550-00
		марка В	96,0	530-00
3а.	То же по ГОСТ 6367-52	концентрированный	95,0	540-00
3б.	Этиленгликоль импортный		99,6	620-00
			95,0	540-00
4.	Диэтиленгликоль (по ГОСТ 10136-62)	марка ДП	98,7	700-00
		марка ДН	96,5	630-00
		марка ДГ	96,5	630-00
4а.	Диэтиленгликоль импортный		99,0	700-00
5.	Триэтиленгликоль (по СТУ 12-10289-63)	фракция 275-295°С	85,0	650-00

Рассмотрим применимость различных ингибиторов с точки зрения возможности доставки к устью скважины в условиях Севера.

Для борьбы с гидратами в стволах скважин в условиях Севера в настоящее время наиболее приемлемым остается метанол. Его существенные недостатки - дороговизна и токсичность - искупаются несомненными преимуществами - высокой степенью понижения температуры гидратообразования, способностью быстро разлагать уже образовавшиеся гидратные пробки, малой вязкостью и низкой температурой замерзания. Последнее обстоятельство и определяет в первую очередь возможность его широкого распространения на Севере.

Подача по ингибиторопроводу раствора хлористого кальция исключается, так как при дроблении соли и приготовлении раствора в нем могут оставаться крупные куски, нарушающие нормальную работу ингибиторопровода. Кроме того, самая низкая температура замерзания раствора $CaCl_2$ составляет - 55°С. При приготовлении раствора всегда возможны отклонения от оптимальной концентрации на 1-2%. В этом случае уже при температуре ниже - 40°С возможно выпадение твердой фазы - кристаллов льда или хлористого кальция, которые могут закупорить ингибиторопровод.

Более перспективно применение раствора хлористого кальция в процессе освоения и опробования скважин (см. § 5 этой главы). Поскольку при освоении раствор $CaCl_2$ обычно готовится на скважине и исключается возможность замерзания его при транспорте по длинному трубопроводу, применение этого дешевого ингибитора будет экономичней использования метанола. Применение нагретого до 50 - 60°С раствора хлористого кальция дает дополнительные преимущества, поскольку раствор ингибитора в этом случае является и теплоносителем, а нагревание метанола исключено ввиду большой летучести последнего.

С точки зрения подготовки газа к дальнему транспорту для предотвращения гидратообразования в стволах скважин и шлейфах на Севере наиболее желательными ингибиторами являются гликоли. Суровые климатические условия и наземная прокладка газопровода (из-за болот и вечной мерзлоты) диктуют повышенные требования к точке росы осушенного газа, которая должна быть равной около -30°С.

Очевидно, столь глубокая осушка недостижима на обычных установках НТС и в качестве последней ступени должна применяться адсорбционная или абсорбционная осушка газа. В этом случае наличие в газе паров метанола будет вредно влиять на работу установок осушки, поскольку пары метанола интенсивно поглощаются силикагелем или синтетическими цеолитами, оказывая тормозящее влияние на удаление из газа влаги. При жидкостной осушке метанол будет поглощаться гликолем в контакторе, что вызывает снижение концентрации гликоля, а главное увеличиваются потери гликоля при регенерации.

Применение в качестве ингибитора гидратообразования гликоля того же состава, который применяется для орошения абсорберов, практического влияния на работу установок осушки оказывать не будет.

Другим важным преимуществом гликолей является возможность их регенерации, что обусловлило, в частности, широкое распространение ДЭГ на южных промыслах. На Севере это свойство гликоля, учитывая небольшие потери при регенерации (5-8 г на I тыс. $м^3$ газа), дает дополнительное преимущество: одноразовый завоз относительно небольшого (по сравнению с метанолом) количества гликоля на промысел. Это снижает транспортные расходы и разгружает и без того напряженно работающие транспортные коммуникации Севера.

К недостаткам гликолей следует отнести то, что они менее эффективно снижают температуру гидратообразования по сравнению с метанолом и хлористым кальцием: так, Δt в $10^{o}C$ (см. рис.25) обеспечивается при концентрации отработанного метанола 20% (вес), хлористого кальция тоже 20% (вес), тогда как содержание отработанного ЭГ в жидкости должно быть 31% (вес), ДЭГ - 34% (вес). Еще более существенным недостатком гликолей в условиях Севера является высокая вязкость чистых гликолей и их концентрированных водных растворов, в сотни раз превосходящая вязкость метанола.

Таким образом, при выборе конкретного ингибитора следует руководствоваться следующими положениями.

I. Гликоли, в частности ДЭГ, в настоящее время применяются

главным образом для осушки газа, однако пока еще мало распространены в качестве ингибиторов из-за дороговизны и дефицитности. Тем не менее применение гликолей для борьбы с гидратами достаточно перспективно, так как они не токсичны, не вызывают коррозии, а отработанная технология регенерации позволяет избежать значительных потерь.

В связи с этим, по мере увеличения выпуска отечественных гликолей их следует все шире применять в качестве ингибиторов гидратообразования.

Применять гликоли в первую очередь следует на промыслах юга и средней полосы страны на установках обработки газа в комплексе с гликолевой осушкой. При этом концентрацию водных растворов гликолей, применяемых в качестве ингибиторов гидратообразования, следует поддерживать равной 60-70%, что обеспечит минимальную температуру застывания.

2. Раствор хлористого кальция является весьма эффективным и самым дешевым из всех применяющихся ингибиторов гидратообразования. Хлористый кальций не токсичен и производится в больших количествах. Кроме того он не летуч, поэтому применение нагретых до 60-80°С растворов хлористого кальция дает дополнительные преимущества при ликвидации гидратных пробок в скважинах горячей промывкой.

К недостаткам этого ингибитора следует отнести относительно малую предельную концентрацию (30-32%) и необходимость постоянного контроля за ее соблюдением при использовании растворов, большие затраты ручного труда при приготовлении растворов из кристаллической доли, а также необходимость в проведении мероприятий по предотвращению коррозионной активности растворов хлористого кальция (обескислороживание, хранение под защитным слоем, введение антикоррозионных добавок).

Таким образом растворы хлористого кальция в первую очередь следует применять для предупреждения гидратообразования при исследованиях разведочных скважин, при ликвидации сплошных и патронных гидратных пробок методом горечей промывки, а также при использовании в смесях с метанолом в качестве комбинированного ингибитора, что в ряде случаев дает существенное снижение стоимости ингибитора без снижения его эффективности. В качестве

временной меры допускается применение растворов хлористого кальция для предотвращения гидратообразования в промысловых коммуникациях на вновь осваиваемых месторождениях.

3. Метанол - проверенный и надежный ингибитор гидратообразования. Его физические свойства (низкая температура замерзания и исключительно малая вязкость при всех температурах), способность не только предотвращать образование гидратов, но и разлагать уже образовавшиеся пробки, а также то, что он выпускается в больших количествах обеспечивают повсеместное распространение метанола на газовых промыслах.

К недостаткам метанола относится то, что при сравнительно невысокой цене практически весь метанол теряется после однократного использования из-за отсутствия отработанной системы регенерации, а также из-за дополнительных безвозвратных потерь на унос с газом и растворение в конденсате. Большие неудобства при работе с метанолом возникают из-за его чрезвычайной ядовитости, что иногда затрудняет оперативность при его применении, а недостаточно четкое выполнение тех требований по технике безопасности может быть причиной тяжелых отравлений.

Тем не менее его несомненные технологические преимущества и на сегодняшний день позволяют рекомендовать метанол в качестве универсального ингибитора гидратообразования, в особенности на промыслах Севера.

§ 4. Технология применения ингибиторов гидратообразования.

Для предотвращения образования гидратных пробок ингибитор должен вводиться в поток газа ранее места возможного гидратообразования, т.е. на забой скважины, в начало шлейфа, а также в местах резко снижения температуры газа - перед дросселирующими устройствами и теплообменниками.

До последнего времени наиболее широкое распространение имела система безнасосной подачи ингибитора. При этом у точки ввода ингибитора (на I-2 и выше ее) устанавливается монжусная емкость (метанольный бачок) высокого давления, из которой ингибитор подается в поток газа самотеком. Регулируют расход

ингибитора вручную вентилем. Заполнение метанольного бачка осуществляется через 8-24 часа из резервуара без давления. Запас ингибитора в таком резервуаре обычно рассчитан на 3-5 суток работы.

В связи с суровым климатом, заболоченностью и полным отсутствием дорог доступ к скважинам в условиях Крайнего Севера большую часть года почти невозможен. В то же время из-за исключительно низкой температуры окружающего воздуха (достигающей в некоторых районах - 60°С) возникает потребность в подаче большого количества ингибитора для борьбы с гидратами в скважинах и шлейфах. Это потребовало бы создания на скважинах огромных запасов ингибитора. В этих условиях доставка ингибиторов к скважинам и подача их в скважины и шлейфы должна осуществляться при помощи насосов и ингибиторопроводов, идущих по трассе шлейфов от групповых сборных пунктов к каждой скважине в отдельности.

Подача ингибитора в скважины и шлейфы в настоящее время осуществляется по индивидуальной схеме, т.е. от каждой скважины до группового сборного пункта прокладывается свой ингибиторопровод, который подключается на групповом сборном пункте к индивидуальному дозировочному насосу. Такая схема, безусловно, является работоспособной, однако она имеет существенный недостаток, заключающийся в трудности обслуживания большого количества насосов. Кроме того, на каждую скважину или, возможно, на группу скважин надо иметь по резервному насосу на случай выхода из строя основного насоса.

Более экономична и удобна для работы централизованная схема подвода ингибитора к скважинам с одним насосом и регуляторами расхода на линиях, ведущих к каждой из скважин. Эти регуляторы предназначены для строгого дозирования количества ингибитора, подаваемого в каждую скважину в зависимости от режима ее работы.

На рис.26 приводится централизованная схема подачи в скважины и шлейфы метанола. Поршневой насос I, развивающий давление примерно на I0 ат выше первоначального на устье скважин, забирает через фильтр 2 из емкости метанол и подает его по линии 3 в буферную емкость 4, на которой имеется предохранитель-

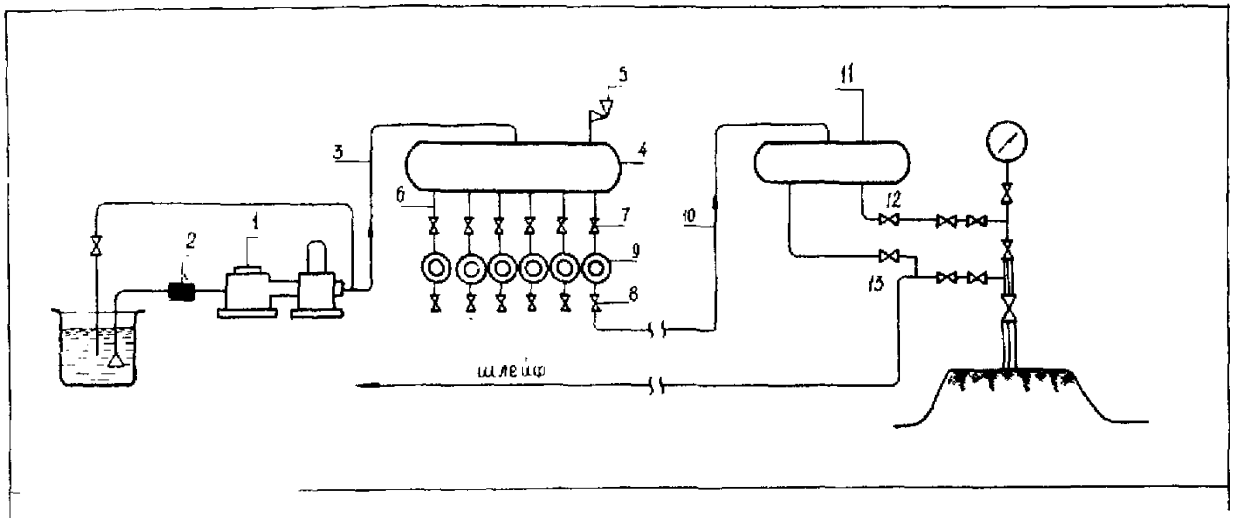


Рис.26. Схема централизованного ввода метанола в скважины и шлейфы.

ный клапан 5 и патрубки 6, количество которых определяется количеством подключаемых к сборному пункту скважин. Из буферной емкости ингибитор по трубопроводам 10 распределяется по скважинам.

На каждом ингибиторопроводе 10 устанавливаются вентили 7 и 8, а между ними - дроссель с регулятором 9. Указанный дроссель с регулятором позволяет производить широкую регулировку расхода ингибитора независимо от давления, имеющегося на устьях скважин.

Для регулирования расхода ингибитора можно применять регуляторы расхода жидкости РРЖ-2. Можно использовать также дроссели с регулятором типа Г55-31, которые расчитаны на максимальное давление 125 ат, максимальный расход 8 л/мин, минимальнй 0,25 л/мин. Эти дроссели КЖНИИгипрогазом испытаны на давление 250 ат.

Ингибиторопроводы 10 имеют различную протяженность, поэтому при выборе насосов должен приниматься самый длинный ингибиторопровод и самая высокая суммарная производительность насосов. Наиболее подходящими являются насосы типа ГБ или ХТР. Из трубопровода 10 ингибитор поступает в метанольный бачок 11, откуда часть его поступает в фонтанные трубы скважин, а другая часть - в шлейф.

Распределение ингибитора в ствол скважины и шлейф должно осуществляться автоматическим устройством, основные требования к которому сводятся к следующему:

1) автоматическое устройство ввода ингибитора должно обеспечивать надежную и бесперебойную работу скважин и работать в наиболее экономичном режиме.

2) ввод ингибиторов должен своевременно изменяться при начале и прекращении гидратообразования.

3) при авариях в отдельных узлах устройства или отсутствии ингибитора в рабочей емкости должен подаваться сигнал аварии на щит операторской.

4) количество ингибитора должно минимально изменяться при колебаниях температуры наружного воздуха.

5) автоматическое устройство для ввода ингибиторов должно быть простым по конструкции и надежным в эксплуатации в любое время года.

§ 5. Предупреждение гидратообразования в период освоения и опытно-промышленной эксплуатации скважин.

Начальный период работы газовой скважины является самым опасным с точки зрения возможности образования в стволе скважины гидратных пробок. В большинстве случаев "замораживание" скважин на месторождениях Крайнего Севера происходило и происходит именно в ходе их освоения. Так, например, скв. 2 и 3 на Тазовском месторождении и скв. 5 и 8 на Средне-Вилюйском месторождении были заморожены в самом начале испытания. Аналогичные случаи имели место на Вуктылском, Оренбургском, Мессояхском и некоторых других газовых и газоконденсатных месторождений.

Повышенная опасность образования гидратных пробок в начальный период работы скважины объясняется тем, что в стволе скважины и призабойной зоне после освоения остается довольно много воды и фильтра глинистого раствора, которые служат материалом для образования гидратов. Давление в начальный период самое высокое, что повышает температуру гидратообразования. Однако главной причиной следует считать то, что стенки скважины в начальный период еще не прогреты, поэтому температура потока газа будет минимальной. В процессе освоения температура стенок скважины в лучшем случае будет равна естественной температуре окружающих пород по геотермическому градиенту. В действительности эта температура бывает значительно ниже, так как в процессе бурения стенки скважин довольно долго охлаждаются промывочной жидкостью. По данным / 12 /, температура стенок скважины вблизи забоя может снижаться на 30–40°С по сравнению с пластовой температурой всего за 2–3 суток циркуляции глинистого раствора. Поэтому температура газа может оказаться еще ниже, если скважина осваивается вскоре после окончания бурения.

Расчеты показывают, что влияние степени прогрева стенок скважины в первое время довольно велико. Так, в период освоения и даже через месяц работы скв. 5 Средне-Вилюйского месторождения гидратообразование возможно при всех режимах и лишь через

три месяца непрерывной работы скважины появляется узкая зона безгидратных режимов при дебитах от 700 до 900 тыс.$м^3$/сутки (см. § I, гл.3).

Еще одной причиной, обусловливающей гидратообразование при освоении и промысловых испытаниях скважин, является необходимость проводить исследования в широком диапазоне дебитов, в том числе и при режимах, далеких от "безгидратных".

Из сказанного следует, что при освоении и проведении исследований скважин на Северных месторождениях необходимо уделять особое внимание мерам по предупреждению гидратообразования. Профилактические меры необходимы еще и потому, что при наличии в скважине остатков глинистого раствора образуется плотная грязе-гидратная пробка, ликвидировать которую особенно трудно.

Для предупреждения гидратообразования в процессе освоения скважин и проведения промысловых исследований наиболее приемлемо постоянно подавать в скважину 30%-ный раствор хлористого кальция в качестве ингибитора гидратообразования. Поскольку при проведении таких работ раствор $CaCl_2$ готовится на скважине и исключается возможность замерзания его при транспорте по длинному трубопроводу, применение этого дешевого ингибитора будет экономичней использования метанола. Немаловажным преимуществом этого ингибитора является также исключение возможности отравлений, которое заставляет отказываться от использования метанола, если без него можно обойтись.

Этот же ингибитор можно использовать и при ликвидации гидратных пробок в скважинах путем циркуляции нагретого раствора над гидратной пробкой с помощью колонны полых штанг, спускаемых в насосно-компрессорные трубы через специальную противовыбросовую арматуру.

На рис. 27 представлена принципиальная схема разложения гидратных пробок путем циркуляции под давлением / I /.

Устье скважины оборудуется следующим образом. На верхнюю центральную задвижку фонтанной арматуры устанавливается специальная противовыбросовая арматура (рис. 28), состоящая из двух головок с плашками и лубрикаторного устройства. В нижней

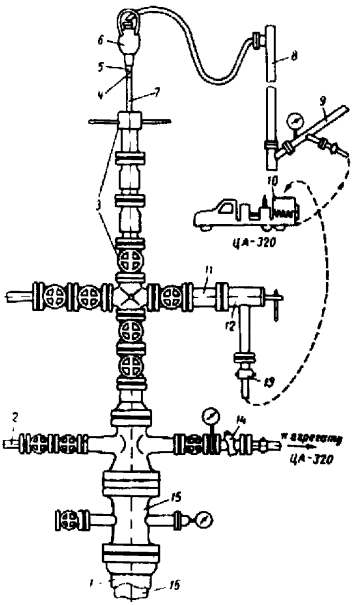


Рис. 27.

Рис.27.Принципиальная схема разложения гидратных пробок в скважинах.

I - $8^{5}/_{8}$" колонна; 2 - $2^{I/2"}$ отвод; 3 - противовыбросовая арматура; 4 - переводник $3^{I}/_{2}$"х42 с обратным клапаном; 5 - переводник $5^{9}/_{I6}$х$3I/_{2}$"; 6 - вертлюг - А-40; 7 - 42-мм штанга; 8 - стояк; 9 - манифольд; I0 - змеевик для подогрева; II - переходная катушка; I2 - регулируемый штуцер конструкции ВНИИГАЗа; I3 - соединение "Халибуртон"; I4 - обратный клапан; I5 - колонная головка 8 х 5"; I6 - $5^{3}/_{4}$" колонна.

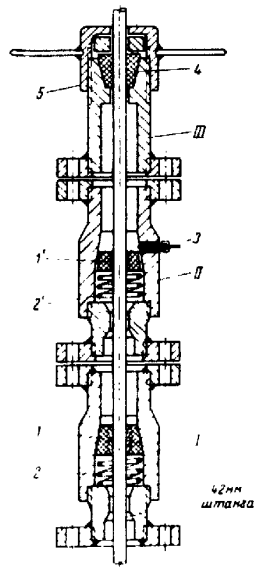


Рис. 28. Схема противовыбросовой арматуры.

головке I установлены конусные плашки 6 под 42-мм штанги, удерживаемые в верхнем положении спиральной пружиной 2 и находящиеся в постоянном зацеплении с телом штанги. На нижнюю головку устанавливается верхняя головка 7, также имеющая плашки и спиральную пружину. Плашки удерживаются в нижнем положении фиксатором 3 и они разобщены, не касаясь тела 42-мм штанги. Назначение плашек - предотвращение выброса штанг из скважины при неожиданном фонтанировании после разрушения гидратных пробок. Верхняя головка является запасной на случай выхода из строя зубьев плашек нижней головки.

На верхнюю головку устаналивается лубрикаторное устройство 8, предназначенное для герметизации кольцевого пространства между промывочными штангами и насосно-компрессорными трубами. Резиновый элемент 4 уплотняется нажимной гайкой 5 и шайбой 9.

Промывка скважины ведется через штанги, спускаемые в насосно-компрессорные трубы через противовыбросовую арматуру по мере разрушения гидратной пробки. Соединение штанг с вертлюгом А-50 осуществляется переводником 89х43 мм, внутри которого устанавливается обратный клапан тарельчатого типа. Вертлюг соединяется грязевым шлангом со стояком и манифольдом; к последнему вблизи стояка подключается цементировочный агрегат ЦА-320 для промывки скважины.

На верхней струне фонтанной арматуры устанавливается регулируемый штуцер, предназначенный для создания противодавления в штангах и насосно-компрессорных трубах при промывке скважины. Через регулируемый штуцер по 60-мм трубам промывочная жидкость подается на прием цементировочного агрегата и таким образом создается замкнутая система циркуляции. Чтобы избежать открытого фонтанирования во время наращивания штанг, на первой свече снизу устанавливается шариковый обратный клапан.

Для подогрева промывочной жидкости в бункере агрегата ЦА-320 монтируется паровзмеевик батарейного типа, который обеспечивает температуру раствора хлористого кальция на входе в скважину 50-60°С при температуре окружающего воздуха до -50°С. Температура раствора, выходящего из скважины, колебалась от 40 до 50°С в зависимости от температуры входящего раствора.

После ликвидации гидратной пробки описанным выше способом производится глушение скважины для того чтобы извлечь промывочные трубки. После этого скважину возбуждают и пускают в эксплуатацию с обязательным вводом ингибитора.

Ликвидация гидратных пробок таким способом осуществлялась на промыслах Коми АССР / I3 / и в Якутии на Средне-Вилюйском газоконденсатном месторождении / I /.

Описанный способ промывки под давлением позволяет ликвидировать гидратные пробки практически любой мощности. Для предупреждения образования гидратных пробок может оказаться эффективным предварительный прогрев стенок скважины перед ее освоением путем циркуляции горячего глинистого раствора или же раствора хлористого кальция.

В ряде случаев, при низкой пластовой температуре образование гидратов возможно уже в призабойной зоне при понижении температуры газа за счет дроссель-эффекта при создании депрессии на пласт. Такие условия имеются например на Мессояхском газовом месторождениии ($t_{пл.}$ = I4°C, $t_{гидр.}$ = I2°C) и на Оренбургском газоконденсатном месторождении: ($t_{пл.}$ = 29°C, $t_{гидр.}$ (при пластовом давлении) 25 - 26°C . Для предупреждения гидратообразования в стволе скважины в этом случае к забою скважины необходимо постоянно подавать метанол, а для предотвращения гидратообразования в призабойной зоне - ограничивать депрессию на пласт. Кроме того, для разложения гидратов, образовавшихся в пласте при отклонениях от режима целесообразно перед началом эксплуатации скважины, а также периодически во время ее эксплуатации закачивать в пласт порцию метанола в количестве, равном объему участка ствола скважины во вскрытой мощности продуктивного пласта.

§ 6. Основные положения техники безопасности при работе с ингибиторами / 4 /

Из известных ингибиторов гидратообразования наибольшую опасность для обслуживающего персонала представляет метанол. При работе с метанолом следует руководствоваться и обязательно иметь на промысле (или участке) "Инструкцию о порядке получения

от поставщиков, перевозки, хранения отпуска и применения метанола на газовых промыслах, магистральных газопроводах и станциях подземного хранения газа (СПХГ)", утвержденную зам.министра тов. М.В.Сидоренко 23.5.1967г. и "Общие санитарные правила по хранению и применению метанола" Министерства здравоохранения СССР, утвержденные заместителем Главного санитарного врача СССР П.Лярским 4.10.1965г.

Метанол - сильный яд, действующий преимущественно на нервную систему и сосуды, с резко выраженным кумулятивным действием. В организме человека метанол в первую очередь парализует сосуды, затем вызывает изменения в клетках. Смертельная доза при попадании внутрь составляет 30 мл, но тяжелое отравление могут вызвать даже 5-10 мл.

При отравлении метанолом часто поражаются зрительные нервы и сетчатка глаз. Пары метанола обладают высокой растворимостью в крови и жидкости организма. Накопление паров в организме идет в течение всего периода вдыхания паров, а последующее выделение через дыхательные пути и почки происходит медленно.

При попадании метанола в организм человека появляются тошнота и рвота; в некоторых случаях первые симптомы обнаруживаются через несколько часов и даже на другой день (смерть наступает от остановки дыхания). Но если человек находится в сознании, то жалуется на сильные боли в голове, во всем теле, в желудке, выздоровление идет медленно. Если расширение зрачков не проходит, то возможно расстройство зрения и даже полная слепота.

Отравление путем вдыхания паров метанола чаще развивается в течение нескольких дней. При малых концентрациях отравление развивается постепенно, но симптомы их те же.

Первая помощь пострадавшему заключается в удалении из организма метанола, задержке его окисления и борьбе с ацидозом (избыточным количеством кислых продуктов в организме). При острых отравлениях метанолом через рот необходимо промывать желудок в течение двух часов, принимая внутрь 2-4 л и внутривенно 1 л 50%-ного раствора питьевой соды. Предельно допустимая концентрация метанола составляет 0,05 мг/л. При частом повторном вдыхании паров метанол может накапливаться в организме, что соз-

дает реальную опасность ввиду медленного его окисления.

Необходимо разъяснять всем работающим, что метанол имеет высокую ядовитость; тару маркировать соответствующими надписями. Весь персонал, работающий с метанолом, должен периодически, не реже одного раза в год, проходить медосмотр (окулиста, терапевта, невропатолога).

В промысловых условиях отравление обслуживающего персонала хлористым кальцием исключено.

Опасность острых отравлений при работе с гликолями в результате вдыхания паров исключена, так как все они малолетучие, но возможны хронические отравления. Токсическое действие гликолей уменьшается в ряде ЭГ - ДЭГ - ТЭГ. При обращении с водными растворами гликолей токсичность уменьшается по сравнению с действием в чистом виде.

При отравлении гликолями необходимо еще в промысловых условиях оказать первую помощь: вызвать рвоту, обильно промыть желудок водой или насыщенным раствором питьевой соды. Для борьбы с ацидозом рекомендуется обильно пить боржоми или другую щелочную воду, 5%-ный раствор питьевой соды; необходимы покой, согревание тела (пострадавшего надо обложить грелками).

К мерам предупреждения при работе с гликолями относятся: подробное ознакомление обслуживающего персонала с опасностью приема внутрь, предостерегающие надписи, подробные инструкции по работе с каждым из ингибиторов, надлежащие хранение, транспортировка и т.п.

ГЛАВА Ш. СПОСОБЫ СОКРАЩЕНИЯ РАСХОДА ИНГИБИТОРОВ ПРИ БОРЬБЕ С ГИДРАТАМИ

§ I. Поддержание безгидратного режима работы скважин.

Прежде, чем принимать решение о выборе тех или иных средств борьбы с гидратообразованием в скважине, следует удостовериться, что гидраты будут образовываться в скважине при всех режимах. В ряде случаев назначение некоторого оптимального дебита скважин, при котором устьевая температура газа будет максимальной, позволит отказаться от непрерывного ввода ингибитора в скважины и шлейфы, что значительно сократит его расход.

Существование такого оптимального режима объясняется тем, что при движении газа по стволу скважины понижение температуры за счет теплообмена со стенками скважины при увеличении дебита будет уменьшаться, в то время как снижение температуры за счет дроссель-эффекта и работы подъема с увеличением дебита растет. Поскольку процессы теплообмена играют решающую роль при малых дебитах, а при больших дебитах (и следовательно больших депрессиях) превалирует процесс дросселирования, кривая зависимости устьевой температуры от дебита имеет максимум при некотором среднем значении дебита.

Например, на рис. 29 приведена зависимость устьевой температуры от дебита для разведочной скважины № 5 Средне-Вилюйского газоконденсатного месторождения, из которого видно, что только в сравнительно узком диапазоне дебитов от 700 до 900 тыс.$м^3$/ /сут. имеет место "безгидратный" режим, при котором опасность образования гидратов в стволе скважины сводится к минимуму.

Кривая I на этом рисунке представляет расчетные значения устьевой температуры от дебита на момент испытания, подсчитанные по методике, изложенной выше, а точки обозначают экспериментальные значения, полученные в процессе испытания скважины работниками СЯНРЭ.

В некоторых случаях эксперименты показывают непрерывное увеличение t_y с возрастанием отбора, но это говорит лишь о том, что в процессе исследований максимум температуры не был достигнут и снижение устьевой температуры произойдет при более

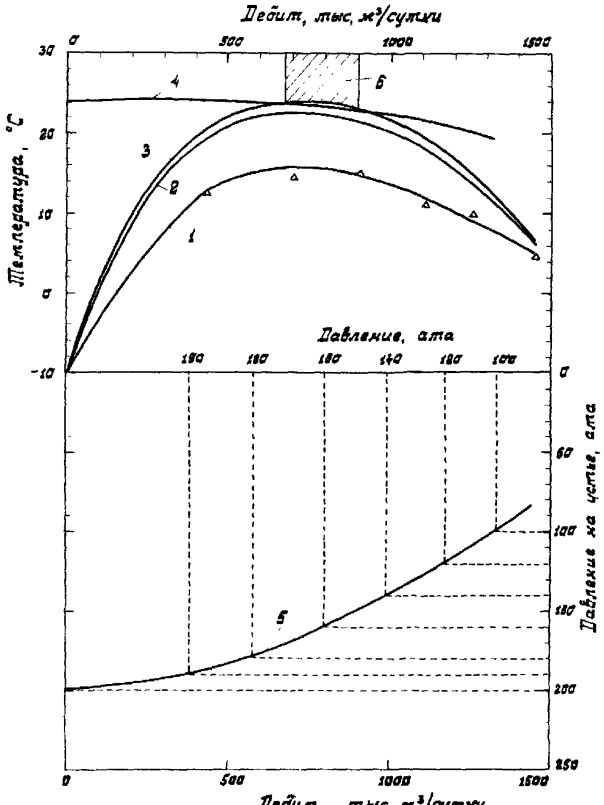


Рис. 29. Определение безгидратного режима работы скважин.

высоких депрессиях. Однако такой характер кривой привел многих промысловых работников к убеждению, что для предупреждения возможности образования гидратов в стволе скважины необходимо поддерживать максимальный дебит. В результате этого заблуждения произошло немало случаев закупорки скважин гидратами в процессе их опробования.

Для определения условий безгидратного режима работы скважины необходимо определить изменение давления P_y и температуры t_y на устье скважины в зависимости от дебита. Изменение давления на устье от дебита обычно получается в процессе исследования скважины, но может быть найдено и расчетным путем. Зависимость t_y от дебита скважины приходится определять расчетом, так как при более или менее длительной эксплуатации скважины устьевая температура в результате некоторого прогрева горных пород, окружающих ствол скважины, будет значительно отличаться от t_y, замеренной в первые часы работы скважины.

Определение зоны безгидратных режимов производится графическим путем, для чего строятся графики зависимости P_y и t_y от дебита (см.рис.29). После этого производится перенос значений устьевого давления на ось, параллельную оси дебитов, заключая тем самым кривую зависимости t_y от Q в систему координат "давление-температура". В этой системе координат строится кривая зависимости температуры начала гидратообразования газа данного состава от давления.

Если линия устьевой температуры пересекается с кривой температуры начала гидратообразования, то в точках, где эта линия проходит ниже линии t_y, образование гидратов в стволе скважины происходить не будет. При эксплуатации месторождения следует по возможности назначать дебиты скважин, находящиеся в области безгидратных режимов. Это резко уменьшит возможность образования гидратных пробок в стволе скважины, так как последние могут образовываться лишь при случайных отклонениях от режима или при остановке скважины, что в свою очередь позволит значительно сократить расход ингибитора (или топлива в случае применения термических методов) на предупреждение гидратообразования.

§ 2. Поддержание безгидратного режима работы шлейфов.

Если температура газа на устье скважины поддерживается выше температуры начала гидратообразования, то имеется возможность избежать образования гидратов не только в стволах скважин, но также на некотором участке шлейфа. Расстояние, при котором подача газа на сборный пункт не будет осложняться гидратообразованием, может быть определено путем расчета распределения температуры по длине шлейфа в зависимости от дебита скважин по формуле В.Г.Щухова (см. § 2, гл.I).

Например, в таблице I4 приведено расчетное изменение температуры газа по шлейфу в зависимости от дебита газа и толщины теплоизоляции. Расчеты были проведены по изложенной выше методике для условий наземной прокладки шлейфов на Медвежье-Ныдинском месторождении [I4] . В этих расчетах температура воздуха принималась равной минус 50°С, скорость ветра - 6 м/сек, при этом коэффициент теплоотдачи от нетеплоизолированного шлейфа составил ~ I7 ккал/м^{2}час.град.

Сопоставляя температуру и давление в шлейфе с температурой и давлением начала гидратообразования можно показать, что при отсутствии теплоизоляции шлейфа гидратообразование в нем возможно на расстоянии 800 м от устья скважины при дебите 3 млн.м^3/сут. При дебите 2 млн.м^3/сутки это расстояние составит 500 м, а при I млн.м^3/сутки - меньше 400 м. Таким образом, прокладка нетеплоизолированных шлейфов или приведет к необходимости подачи в них ингибитора гидратообразования, или к сокращению длины шлейфов до 400 - 500 м, что явно недостаточно, чтобы избежать излишней сгруппированности эксплуатационных скважин, которая может повлечь за собой резкую неравномерность отработки залежи.

В то же время на устье скважин имеется запас температуры 8-I2°, что позволяет отказаться от применения ингибиторов в газосборных шлейфах при условии их теплоизоляции.

Тепловая изоляция шлейфов в условиях Севера должна обеспечивать коэффициент теплопередачи порядка I-I,5 ккал/м^{2}ч.°С, обладать достаточно высокой механической прочностью и минимальной гигроскопичностью. Этим требованиям удовлетворяют так назы-

Распределение температуры газа по длине шлейфа в зависимости от дебита и толщины теплоизоляции

Таблица I4

Толщина теплоизоляции, см	Длина шлейфа, км										Температура начала гидратообразования, °С
	0	0,5	I	2	3	4	5	6	8	I0	
					Дебит I млн.м³/сутки						
0	23,8	5,2	-8,6	-26;5	-	-	-	-	-	-	II,3
I		I8,4	I3,6	5,0	-2,4	-8,8	-I4,4	-I9,3	-	-	
I,5		20,2	I7,0	I0,8	5,I	0,I	-4,4	- 8,7	-I5,9	-	
2		2I,0	I8,3	I3,2	8,5	4,2	0,I	- 3,7	-I0,3	-I5,9	
3		2I,6	I9,6	I6,8	I2,2	8,7	5,5	2,5	- 3,2	- 8,I	
5		22,4	2I,0	I8,4	I5,9	I3,6	II,2	9,0	4,7	0,8	
					Дебит 2 млн.м³/сутки						
0	23,0	I3,0	3,6	- 9,4	-20,0	-27,6	-	-	-	-	II,I
I		20,3	I7,6	I3,5	8,4	4,0	0,0	- 3,4	-I0,0	-I5,6	
I,5		2I,3	I9,5	I6,I	I3,0	I0,0	7,0	3,5	-I,0	-5,6	
2		-	20,2	I7,4	I4,9	I2,2	I0,0	7,5	3,2	-0,8	
3		-	2I,0	I9,I	I7,3	I5,8	I3,8	I2,0	9,0	5,6	
5		-	2I,8	20,4	I9,I	I8,0	I7,0	I5,5	I3,0	I0,9	
					Дебит 3 млн.м³/сутки						
0	2I,4	I4,5	8,4	-2,4	-II,I	-I8,2	-25,9	-	-	-	9,7
I		I9,5	I7,6	I4,2	II,0	8,0	5,0	2,2	-2,9	-7,5	
I,5		20,0	I8,9	I6,5	I4,5	I2,4	I0,2	8,I	4,2	0,6	
2		20,5	I9,5	I7,7	I5,9	I4,0	I2,3	I0,6	7,5	4,5	
3		-	20,0	I8,9	I7,6	I6,4	I5,2	I4,0	II,5	9,2	
5		-	20,5	I9,5	I8,6	I7,6	I6,6	I6,0	I4,2	I2,5	

ваемые вспененные пластмассы, имеющие структуру твердой пены с изолированными друг от друга ячейками - пенопласты.

В таблице I5 приведены физико-механические свойства некоторых отечественных пенопластов, пригодных для теплоизоляции трубопроводов. Наилучшими свойствами для применения на промыслах обладают пенополиуретаны марок ППУ-3 и ППУ-9Н.

Таблица I5

Показатели	Пенопласт			
	ППУ-9н	ППУ-3н	ПУ-IOI	ФРП-I
Кажущаяся плотность, кг/м^3	50-70	50-60	I00	40-60
Предел прочности при сжатии, кГ/см^2, не менее	2	2	8	0,5
Предел прочности при статическом изгибе, кГ/см^2, не менее	4	5	-	-
Линейная температурная усадка при 65°С за 24 часа, % не более	I	I	0,3	-
Водопоглощение за 24 часа, кГ/м^2, не более	0,3	0,2	0,I	25% по весу
Горючесть	Самозатухающий	Самозатухающий	Горит	Горит
Коэффициент теплопроводности, ккал/м.ч.°С, не более	0,05	0,035	0,027	0,04
Температура размягчения, °С, не менее	75	70	I50	-

Для Медвежье-Ныдинского месторождения в качестве примера рассчитано распределение температуры газа по шлейфу в зависимости от толщины пенополиуретановой теплоизоляции (марки ППУ-3н) и дебита скважин. Сопоставление термодинамических условий в шлейфе с температурой и давлением начала гидратообразования позволяет определить толщину теплоизоляции, обеспечивающей безгидратный режим работы шлейфа в зависимости от его длины при различных дебитах. Такая зависимость показана на рис. 30.

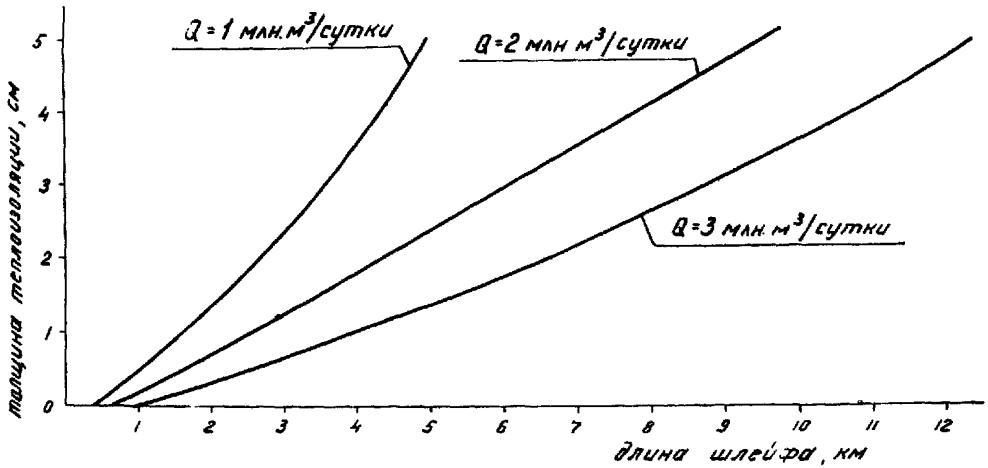


Рис.30. Зависимость толщины пенополиуретановой теплоизоляции, обеспечивающей безгидратный режим, от длины шлейфа. I,2 и 3 – дебит соответственно I,2 и 3 млн.м³/сутки.

Из рисунка следует, что для батарейного расположения скважин, принятого по проекту опытно-промышленной эксплуатации Медвежье-Ныдинского месторождения, при среднем дебите скважин 3 млн.м^3/сутки слой пенополиуретановой изоляции толщиной всего 0,5 см сможет обеспечить безгидратный режим работы шлейфов при их длине 2 км. Однако, учитывая, что отдельные скважины могут работать с меньшим дебитом (до I млн.м^3/сутки), а также для получения запаса температуры, теплоизоляцию шлейфа при такой его длине следует принять равной I,5 см, т.е. обеспечить коэффициент теплопередачи не выше 2,5 ккал/м^2.ч.^{0}С. При увеличении длины шлейфа до 3 км толщина теплоизоляции шлейфов должна быть доведена до 2,5 см, т.е. коэффициент теплопередачи не должен превышать I,3 ккал/м^{2}ч^{0}С.

Для предварительной оценки экономической эффективности теплоизоляции шлейфов был подсчитан расход полиуретана для теплоизоляции шлейфов, обеспечивающий безгидратный режим их работы (при минимальной температуре воздуха - 50^{0}С), а также расход метанола в зависимости от температуры и давления в шлейфе (при средней температуре холодных месяцев года -20^{0}С).

Зная годовой расход метанола и расход пенополиуретана на изоляцию, можно ориентировочно оценить экономическую эффективность борьбы с гидратами этими методами. Результаты сопоставления приведены на рис.3I. При этом стоимость метанола принималась равной I03 руб./т, цена пенополиуретана - 3,6 руб./кг (стоимость доставки метанола на промысел и нанесения теплоизоляции на поверхность труб не учитывалась).

Точки пересечения кривых стоимости годовой нормы метанола и расходов на теплоизолирующий материал показывают предельную длину шлейфа, при котором его стоимость окупается уже в первый год эксплуатации. Так, при дебите I млн.м^3/сутки длина шлейфа составит 2,8 км, при 2 млн.м^3/сутки - 5,I км, а при дебите 3 млн.м^3/сутки около 7,5 км, т.е. при больших дебитах теплоизоляции шлейфов выгодна для предупреждения гидратообразования при сборе газа не только при батарейном размещении скважин, но и в случае размещения их по равномерной сетке.

Расчеты показывают, что борьба с гидратами с помощью теплоизоляции шлейфов перспективна и конкурентноспособна по сравнению

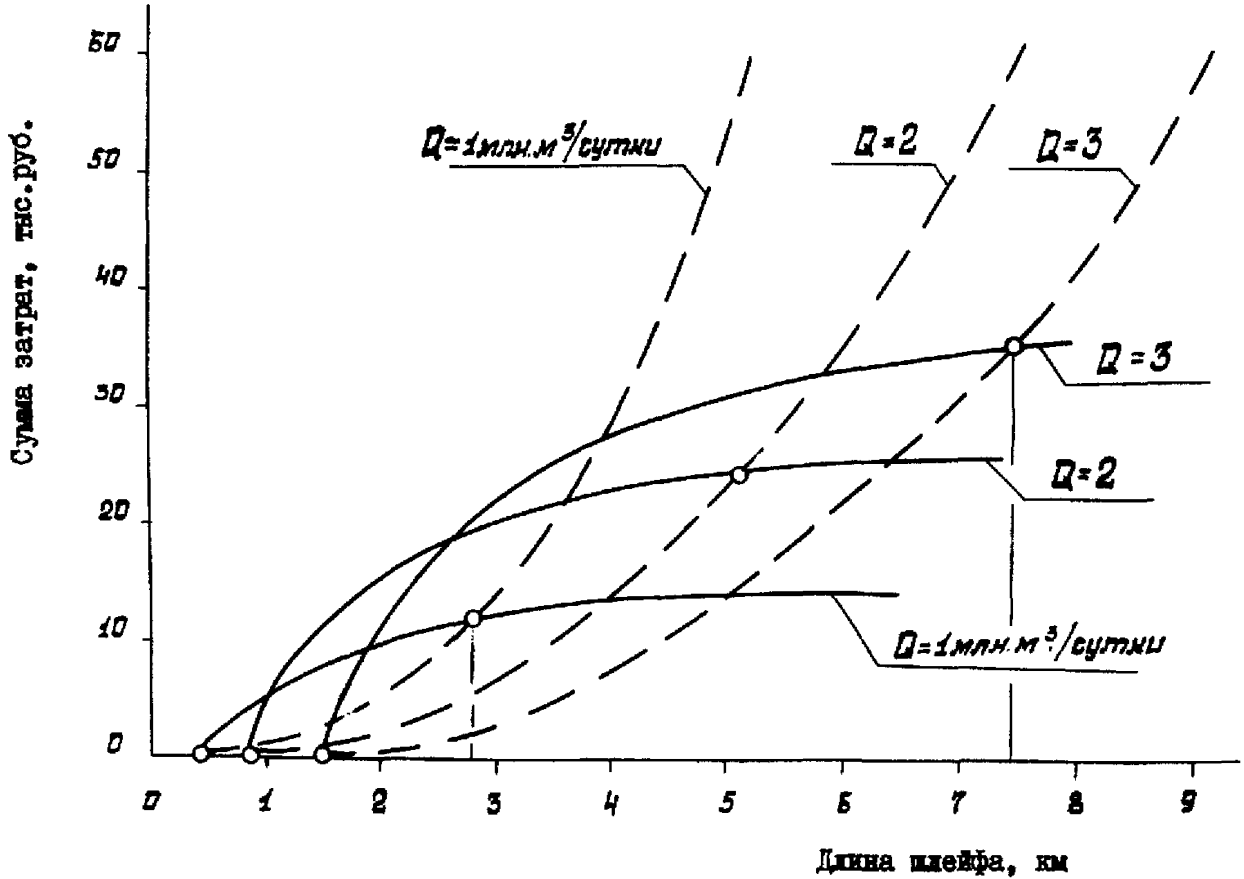


Рис.31. Сопоставление затрат на борьбу с гидратами теплоизоляцией и метанолом 1,2 и 3 – дебит соответственно 1,2 и 3млн.м³/сутки; _____ стоимость годового расхода метанола на скважину; ------стоимость пенополиуретана для теплоизоляции шлейфа.

с вводом ингибиторов.

Таким образом, выбор оптимальных дебитов скважин и теплоизоляция шлейфов могут позволить почти полностью отказаться от использования ингибиторов гидратообразования. Тем не менее, для борьбы с гидратообразованием в скважинах и шлейфах при всякого рода отклонениях от режима, а также в пусковой период после остановок скважин следует использовать метанол. Для этого к устью каждой скважины должны быть проложены ингибиторопроводы диаметром I-I$^{I}/_{2}$", в конце которых следует предусмотреть установку обратных клапанов. На сборных пунктах необходимо предусмотреть емкости для хранения ингибитора, а также дозировочные насосы и распределительные устройства для подачи метанола в скважину.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В предлагаемой "Инструкции" подробно освещены методы борьбы с гидратообразованием, наиболее широко применяющиеся на отечественных газовых промыслах. Целый ряд новых методов, находящихся в стадии опытно-промышленных испытаний, или разрабатываемых в лабораториях институтов, не вошли в настоящую инструкцию.

К таким методам относятся, в частности, подогрев газа на забое и на устье скважин, регенерация метанола на промысле, использование комбинированных ингибиторов (смесь метанола с хлористым кальцием, смесь метанола с рассольными пластовыми водами и т.д.), применение постоянных и временных гидрофобных покрытий для предотвращения прилипания гидратов к поверхности труб и некоторые другие методы, неполно освещены вопросы теплоизоляции шлейфов и газопромыслового оборудования в части выбора материалов и технологии нанесения покрытий, вопросы закачки метанола в пласт при возможности гидратообразования в призабойной зоне, вопросы предварительного прогрева стенок скважины и др.

По мере совершенствования этих и других методов, а также накоплению промыслового опыта, будут выпущены новые инструктивные материалы, обобщающие все новое и передовое в отечественной

и зарубежной технике и технологии предупреждения и борьбы с гидратообразованием при добыче и сборе газа.

ЛИТЕРАТУРА

I. Бабенко И.Ф., Вердибеков С.И., Перемышцев Ю.А. и др. Ликвидация гидратных пробок в стволах газовых скважин. Газовая промышленность, № 3, 1967 г.

2. Болгарский А.В., Мухачев Г.А., Щукин В.К. Термодинамика и теплопередача. М. "Высшая школа", 1964г.

3. Будагян Э.А. Номограмма для определения интегрального дроссель-эффекта метана. Газовая промышленность, № 2, 1965 г.

4. Бухгалтер Э.Б., Дегтярев Б.В. Ингибиторы гидратообразования. В книге "Из опыта борьбы с гидратообразованием при добыче газа". ВНИИОЭНГ, 1968г.

5. Временная инструкция по приготовлению и использованию растворов хлористого кальция в качестве ингибитора гидратообразования. ВНИИГАЗ, 1968.

6. Дегтярев Б.В., Дутошкин Г.С., Бухгалтер Э.Б. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в районах Крайнего Севера, "Недра", 1969 г.

7. Дегтярев Б.В., Корчажкин М.Т., Макогон Ю.Ф. Расчет устьевой температуры газа работающей скважины. Труды МИНХ и ГП, вып.55, 1965г.

8. Инструкция по исследованию скважин. Гостоптехиздат, 1961г.

9. Корчажкин М.Т. О технологической схеме сепарации конденсатного газа НТСб. "Добыча газа". Сер. "Добыча, транспорт и хранение газа", ГОСИНТИ, 1961 г.

10. Макогон Ю.Ф., Хорошилов В.А., Корчажкин М.Т. Борьба с гидратами при транспорте природных газов, ВНИИГАЗ, 1963г.

11. Макогон Ю.Ф., Саркисьянц Г.А. Предупреждение образования гидратов при добыче и транспорте газов "Недра", 1966г.

I2. Мачинский Е.К., Волошко Т.Н. Снижение температуры забоя скважины промывочной жидкостью. Тр. Сев-КавНИИ, вып.I, I967г.

I3. Полунин Е.Е. Опыт борьбы с гидратообразованием в газовых и газонефтяных скважинах Коми АССР. Сб.ГОСИНТИ "Газовые промыслы и подземное хранение газов", вып. 3, I960г.

I4. Хорошилов В.А., Дегтярев Б.В., Бухгалтер Э.Б. Теплоизоляция шлейфов для обеспечения безгидратного сбора газа на сверхмощных промыслах Севера. "ЭИ Мингазпрома", № I5, I969 г.

I5. Хорошилов В.А., Исследование процесса гидратообразования природных газов и методов борьбы с гидратами в условиях Крайнего Севера, Диссертация. М. I965г.

I6. Handbook of natural gas engineering. New York.McGrow Hill Book Co., 1959.

17. Handbook of natural gas engineering. NeW York, 1966.

Технический редактор Овчарова К.Н.
Корректор: Смирнова В.И.

Инструкция по предупреждению и борьбе с гидратообразованием в скважинах и промысловых коммуникациях на месторождениях Крайнего Севера

Л. 77823 Подписано к печати 6.У.7I г.
Заказ 94 Цена 20 коп. Тираж 300 экз.
Объем: 4,I8уч.изд.л., 2,8I печ.л. Формат 84 х I08/32

Отпечатано на ротапринте ВНИИГАЗа

gost.e-ecolog.ru