

На правах рукописи



Тройникова Анна Александровна

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ
ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ НА ГАЗОВЫХ И
ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ**

по специальности 25.00.17 – Разработка и эксплуатация нефтяных и
газовых месторождений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Обществе с ограниченной ответственностью
«Научно-исследовательский институт природных газов и газовых
технологий – Газпром ВНИИГАЗ»

**Научный
руководитель:**

доктор химических наук, профессор
Истомин Владимир Александрович
главный научный сотрудник Центра промышленной добычи
газа Общества с ограниченной ответственностью «Научно-
исследовательский институт природных газов и газовых
технологий– Газпром ВНИИГАЗ»

**Официальные
оппоненты**

доктор химических наук, профессор
Хлебников Вадим Николаевич
профессор кафедры «Физической и коллоидной химии»
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени
И.М. Губкина»

**Ведущая
организация**

кандидат технических наук
Касперович Александр Геннадьевич
ведущий инженер отдела аналитического мониторинга и
прогноза Общества с ограниченной ответственностью
«Газпром переработка»
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт проблем нефти и газа Российской
академии наук

Защита состоится «28» сентября 2022 года в 13.30 часов на заседании
диссертационного совета Д 511.001.01, созданного на базе ООО «Газпром
ВНИИГАЗ» (142717, Московская область, г.о. Ленинский, п. Развилка, пр-
д Проектируемый № 5537, здание 15, строение 1) в аудитории (конференц-
зал).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте
ООО «Газпром ВНИИГАЗ» <https://vniigaz.gazprom.ru>.

Автореферат диссертации разослан _____ 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета, д.ф.-м.н.



Н.А. Бузников

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время месторождения Западной Сибири России переходят на позднюю стадию разработки, вводятся в эксплуатацию новые газовые и газоконденсатные месторождения с низкими пластовыми температурами (надсеноманские залежи в Западной Сибири и месторождения Восточной Сибири). В связи с этим возникают новые технологические проблемы эксплуатации систем добычи газа: гидратообразование в призабойной зоне пласта (ПЗП) и стволах скважин, образования льда в промысловых трубопроводах и др. Помимо оптимизации технологий применения традиционных ингибиторов (метанола и этиленгликоля) актуализируются вопросы реализации новых подходов к предупреждению гидратообразования, включая антигидратные реагенты низкой дозировки, а также использования на новом технологическом витке как ингибиторов-электролитов, так и смесевых многокомпонентных ингибиторов (метанол + растворы хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, метанол + минерализованная пластовая вода). При этом возникают расчетно-методические задачи применения метанола и смесевых ингибиторов в скважинах и системах сбора газовых и газоконденсатных месторождений с учетом высокой минерализации пластовой воды (вплоть до рассолов). Для разработки более эффективных технологических решений по предотвращению образования гидратов в стволах скважин и газосборных системах необходимо проведение специальных кинетических исследований процесса образования газовых гидратов в растворах традиционных ингибиторов, включая растворы электролитов.

Таким образом, повышение эффективности предупреждения гидратообразования с учетом появления новых особенностей эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений является актуальной задачей.

Степень разработанности темы диссертации

Интерес к повышению эффективности предупреждения гидратообразования при разработке и эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений на протяжении продолжительного периода проявляли специалисты из

разных стран. В развитие методологии предупреждения образования газовых гидратов существенный вклад внесли отечественные исследователи: А.Г. Алиев, А.С. Аршинов, Т.М. Бекиров, Э.А. Бондарев, В.М. Булейко, А.Г. Бурмистров, Э.Б. Бухгалтер, Б.А. Григорьев, А.И. Гриценко, Л.М. Гухман, Б.В. Дегтярев, В.А. Истомина, А.Г. Касперович, В.Г. Квон, П.А. Колодезный, Ю.П. Коротаев, А.Н. Кульков, А.М. Кулиев, В.П. Лакеев, Г.С. Лутошкин, Ю.Ф. Макогон, А.Г. Малышев, Р.М. Мусаев, В.А. Ненахов, А.Н. Нестеров, Г.А. Саркисянц, Т.А. Сайфеев, А.П. Семенов, В.И. Семин, В.А. Ставицкий, М.К. Тупысев, А.Л. Халиф, А.В. Хорошилов и многие другие. Основными направлениями исследований являются разработка и совершенствование технологических приемов для предупреждения и ликвидации гидратных отложений на газовых и газоконденсатных месторождениях.

В настоящее время актуализировался вопрос возможности замены традиционного ингибитора гидратообразования – метанола на более экологичные и эффективные ингибиторы, что обусловлено выходом месторождений Западной Сибири на позднюю стадию эксплуатации, а также вводом в эксплуатацию новых газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений Восточной Сибири. В связи с этим требуется проработка научной и расчетно-методической составляющей использования новых антигидратных композиций.

Цель работы

Повышение эффективности предупреждения гидрато- и льдообразования в скважинах и системах внутрипромыслового сбора газа с учетом новых особенностей эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений.

Основные задачи исследования

1. Провести анализ технологических проблем гидратообразования и льдообразования в системах добычи газа на газовых и газоконденсатных месторождениях Западной и Восточной Сибири.

2. Разработать методику проведения кинетических исследований стадии роста гидратов в растворах ингибиторов на экспериментальной установке высокого давления.

3. Исследовать кинетику образования гидратов метана в растворах электролитов и этиленгликоля. Разработать методику обработки данных кинетических экспериментов.

4. Провести лабораторные исследования образования эмульсии в системе «углеводородный конденсат – ингибитор гидратообразования».

5. Выполнить анализ процессов гидратообразования в ПЗП и НКТ скважин с учетом особенностей месторождений Восточной Сибири с низкой пластовой температурой.

6. Провести уточнение расчетно-методических основ использования смесевых ингибиторов гидратообразования (композиций метанол + растворы электролитов) в скважинах и системах сбора газа.

7. Разработать рекомендации по совершенствованию технологии предупреждения гидратообразования в системах добычи газа.

Научная новизна работы

1. Разработана методика проведения кинетических исследований стадии роста гидрата метана в минерализованных растворах. Обнаружен эффект существенного уменьшения скорости роста гидратов в растворах электролитов с ростом концентрации ингибитора в сопоставимых условиях.

2. Предложена методика определения термодинамических параметров в технологических расчетах смесевых (многокомпонентных) ингибиторов гидратообразования, включающая расчеты сдвига кривой гидратообразования, влагосодержания и метанолосодержания газа в зависимости от концентраций компонентов ингибитора в водном растворе.

3. Определены термодинамические особенности гидратообразования и усовершенствована методика предупреждения гидратообразования в эксплуатационных скважинах месторождений с низкими пластовыми температурами.

Практическая значимость работы

На основе проведенных исследований разработаны методики и практические рекомендации по предупреждению гидрато- и льдообразования в системах «пласт-

скважина-газосборная сеть» месторождений Западной и Восточной Сибири, направленные на снижение эксплуатационных затрат за счет оптимизации расхода ингибиторов. Эти разработки нашли отражение в следующих нормативных документах:

СТО Газпром 2-3.3-1242-2021 «Система норм и нормативов расхода ресурсов, использования оборудования и формирования производственных запасов ОАО «Газпром». Методика расчёта норм расхода химических реагентов для газодобывающих дочерних обществ ПАО «Газпром»»;

Р Газпром «Методика предупреждения гидратообразования в системе пласт-скважина-газосборная сеть Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения» 2021;

Р Газпром «Методика предупреждения гидратообразования в системе пласт-скважина-газосборная сеть Ковыктинского газоконденсатного месторождения» 2022.

Степень достоверности и обоснованности предлагаемых решений

Определяется использованием известных расчетных методов и методик проведения экспериментальных исследований, основывается на сравнении результатов с промышленным опытом, а также применением программных средств по моделированию процессов гидратообразования.

Теоретическая значимость работы

1. Получены экспериментальные данные по кинетике гидратообразования метана в водных растворах электролитов (хлориды натрия и кальция) в камере высокого давления с перемешивающим устройством. Проведено сопоставление с кинетикой гидратообразования в водных растворах этиленгликоля.

2. Предложена усовершенствованная методика расчета расхода ингибиторов гидратообразования применительно к смесевым составам (метанол + растворы электролитов, включая сильно минерализованную пластовую воду).

3. Установлены термодинамические особенности процесса гидратообразования в ПЗП и стволах скважин месторождений Восточной Сибири.

Защищаемые положения

1. Растворы электролитов являются не только термодинамическими, но и кинетическими ингибиторами гидратообразования (резко замедляется стадия роста гидратных частиц в сопоставимых условиях при отсутствии заметного влияния электролитов на стадию нуклеации процесса гидратообразования).

2. Усовершенствованные расчетно-методические основы использования ингибиторов гидратообразования на газовых и газоконденсатных месторождениях.

3. Методика расчетов удельных расходов ингибитора с учетом особенностей гидратообразования в ПЗП и в скважинах месторождений Восточной Сибири с низкой пластовой температурой.

Апробация работы

Результаты, изложенные в диссертационной работе, были представлены на следующих российских и международных научных конференциях:

- Всероссийская научно-практическая конференция «Газовые гидраты в экосистеме Земли'2014», 2014, Новосибирск,

- The 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014), 2014, Beijing,

- молодежная научно-практическая конференция ООО «Газпром ВНИИГАЗ» «Инновации сегодня и завтра: миссия молодых ученых», 2016, Москва,

- первая Арктическая совместная конференция ООО «Газпром добыча Ямбург» и ООО «Газпром добыча Уренгой», 2017, Новый Уренгой,

- The 9th International Conference on Gas Hydrates (ICGH9-2017), 2017, Denver,

- Шестая конференция геокриологов России «Мониторинг в криолитозоне», 2022, Москва.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 13 публикаций, включая семь статей в рецензируемых научных журналах, входящих в «Перечень...» ВАК Минобрнауки России.

Личный вклад автора состоял в анализе литературных данных, проведении лабораторных исследований, обработке и интерпретации результатов, разработке расчетно-методических основ использования ингибиторов гидратообразования на

газовых и газоконденсатных месторождениях, а также анализе особенностей гидратообразования на месторождениях Западной и Восточной Сибири. Автор принимал непосредственное участие в разработке нормативной и методической документации, подготовке публикаций и докладов на конференциях.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, библиографического списка из 106 наименований, шести приложений. Работа изложена на 143 страницах, включает 46 таблиц и 100 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также методы исследования и защищаемые положения.

В первой главе приведён анализ проблем предупреждения гидратообразования на газовых и газоконденсатных месторождениях, а также рассмотрены современные методы предупреждения гидратообразования в системах добычи газа. Отмечено, что наибольшее распространение получили термодинамические ингибиторы гидратообразования – метанол и этиленгликоль, тогда как ингибиторы–электролиты в настоящее время имеют ограниченное применение. Показана перспективность более широкого использования для предупреждения гидратообразования как ингибиторов–электролитов, так и смесевых композиций (например, метанол + минерализованная пластовая вода), что обусловлено особенностями месторождений Восточной Сибири. В качестве электролитов могут быть использованы водные растворы хлоридов натрия, кальция и магния, которые являются основными компонентами сильно минерализованных пластовых вод месторождений Восточной Сибири.

Литературный анализ показывает, что исследований по кинетике гидратообразования в растворах NaCl , CaCl_2 и MgCl_2 недостаточно. Кроме того, в нормативной документации ПАО «Газпром» детально не регламентирована схема нормирования смесевых ингибиторов, поэтому целесообразна разработка инженерной методики расчета их удельного расхода с определением всех

термодинамических величин. Отмечена необходимость проведения экспериментальных исследований образования эмульсии «углеводородный конденсат – ингибитор гидратообразования» для различных углеводородных конденсатов, поскольку на новых месторождениях конденсаты характеризуются наличием тяжелых компонентов, а также примесей нефти, что может приводить к образованию устойчивых эмульсий.

По результатам проведенного анализа конкретизированы задачи исследования с учетом специфики эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений Западной и Восточной Сибири.

Во второй главе приведены результаты экспериментальных исследований кинетики образования гидрата метана в минерализованных растворах различной концентрации.

Эксперименты проводили на экспериментальной установке «Sonar», включающей гидратную камеру высокого давления с рубашкой и перемешивающим устройством, контур термостатирования, а также систему управления и сбора данных. Существенная особенность установки - возможность проводить кинетические эксперименты не только при постоянной температуре, но и при фиксированном давлении с измерением количества поступающего в камеру газа для поддержания давления в ходе образования гидрата.

Обозначена практическая важность изучения стадии роста газового гидрата в водных растворах термодинамических ингибиторов различной концентрации. Подробно изложена и обоснована методика проведения кинетических исследований, также приведены результаты предварительных экспериментов по определению лимитирующей стадии процесса и выбора скорости перемешивающего устройства. При этом анализировались методики проведения кинетических исследований ряда авторов, в частности, классических кинетических исследований группы проф. Бишноу (Канада). При фиксированной температуре за движущую силу гидратного процесса принята величина $\left(\frac{f-f_{\text{равн}}}{f_{\text{равн}}}\right)$, показывающая степень превышения летучести газа в условиях кинетического эксперимента над

летучестью газа в равновесных условиях гидратообразования (при рассматриваемой температуре и минерализации раствора).

На первом этапе проведены кинетические исследования в дистиллированной воде. После обработки экспериментальных данных была рассмотрена кинетическая модель скорости гидратообразования в общем виде, затем при фиксированной движущей силе процесса для определения параметров, входящих в кинетическую модель, проведены эксперименты в растворах хлорида натрия и промышленного ингибитора, основным компонентом которого является хлорид кальция. Ограничения по выбору значений движущей силы определяются предельно допустимым давлением эксперимента, равным 15 МПа.

На рисунке 1 представлены кинетические кривые образования гидрата метана в растворах хлорида натрия различной концентрации (С, г/л).

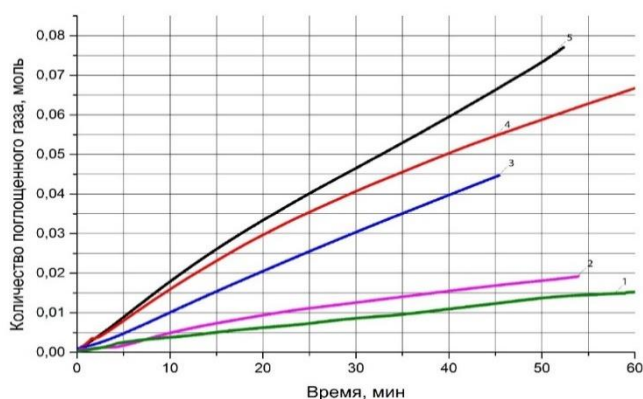


Рисунок 1 – Кинетические кривые гидратообразования

в водном растворе хлорида натрия при $\left(\frac{f-f_{\text{равн}}}{f_{\text{равн}}}\right) = 1,19$ и $T = 274,15 \text{ К}$

1 – C=150г/л; 2 – C=100г/л; 3 – C=50г/л; 4 – C=20г/л; 5 – дист. вода

На рисунке 2 представлены кинетические кривые образования гидрата метана в растворах промышленного ингибитора на основе хлорида кальция различной концентрации (до 8 масс. %).

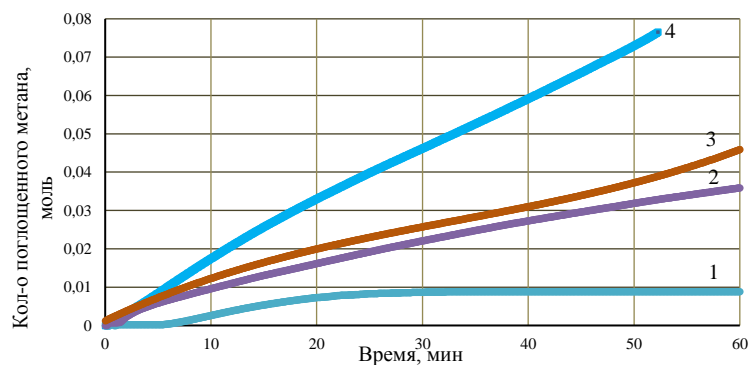


Рисунок 2 – Кинетические кривые гидратообразования

в растворе промышленного ингибитора на основе хлорида кальция при $\left(\frac{f-f_{\text{равн}}}{f_{\text{равн}}}\right) =$

1,0 и $T = 273,15 \text{ K}$

1 - 8 масс. %, 2 – 4 масс. %, 3 – 2 масс. %, 4 – дист. вода

В результате обработки полученных экспериментальных данных кинетическое уравнение процесса образования гидрата метана в растворах электролитов имеет вид:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_p = 3,5 * 10^{35} * \exp\left[-\frac{2*10^5}{RT}\right] a_{H_2O}^{6,4} * \left(\frac{f-f_{\text{равн}}}{f_{\text{равн}}}\right)^3, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж/ (моль}\cdot\text{K)}$;

T – температура в K ,

f – летучесть газа-гидратообразователя, МПа ;

$f_{\text{равн}}$ – равновесная летучесть газа-гидратообразователя при температуре эксперимента;

t – время, мин ;

a_{H_2O} – активность воды ($a_{H_2O} \geq 0,85$).

Диапазон изменения $\left(\frac{f-f_{\text{равн}}}{f_{\text{равн}}}\right)$ варьировался от 0,4 до 1,2. Температурный интервал проведения экспериментальных исследований $270,15 - 283,15 \text{ K}$.

Уравнение (1) учитывает зависимость скорости процесса гидратообразования от летучести гидратообразующего газа и от активности воды в гидратообразующем растворе. В данном соотношении использована активность воды как термодинамическая характеристика раствора электролита. Показатель степени 3 характеризует возрастание скорости гидратообразования при

увеличении значения $\left(\frac{f-f_{\text{равн}}}{f_{\text{равн}}}\right)$. Кинетическая модель учитывает зависимость скорости гидратообразования от активности воды в процессе гидратообразования в степени 6,4. Высокий показатель степени показывает существенное влияние минерализации на скорость процесса, причем с ростом минерализации (и, соответственно, уменьшения активности воды в растворе) скорость гидратообразования сильно снижается. Например, на рис. 1 при минерализации раствора хлорида натрия 150 г/л скорость гидратообразования более чем в 7 раз ниже, чем в чистой воде.

Таким образом, растворы электролитов являются не только термодинамическими, но и кинетическими ингибиторами гидратообразования, т.е. понижают скорость гидратообразования (при фиксированной движущей силе процесса).

Для сравнения были проведены исследования по изучению кинетики гидратообразования в растворе этиленгликоля. Экспериментально обнаружено, что до концентрации 40 масс.% этиленгликоль неоднозначно, но достаточно слабо влияет на кинетику процесса гидратообразования. При этом этиленгликоль оказывает влияние на реологические свойства гидратной массы (гидрат образуется не в виде «снега» как в случае использования электролитов в качестве ингибитора, а в форме сферических частиц, диаметром до 0,8 мм, причем частицы образующегося газового гидрата не агломерируются).

С целью снижения расхода ингибитора гидратообразования за счет его технологических потерь с газовым конденсатом проведены эксперименты по изучению стабильности и динамики расслаивания эмульсии «углеводородный конденсат-ингибитор гидратообразования» в растворах метанола, этиленгликоля и промышленного ингибитора (на основе хлорида кальция) различных концентраций. В исследовании использовались конденсаты с Чаяндинского НГКМ, Ковыктинского ГКМ, а также Уренгойского НГКМ (ачимовская залежь). Установлено, что достаточно стойкую эмульсию ингибиторы образуют только с

конденсатом Чаяндинского НГКМ (полное время расслаивания несколько суток), для остальных конденсатов расслаивание происходит в течение нескольких минут.

Третья глава посвящена совершенствованию расчетно-методических основ использования смесевых композиций ингибиторов гидратообразования на газовых и газоконденсатных месторождениях при определении таких параметров как: сдвиг температуры гидратообразования от концентраций компонентов конкретного состава, влагосодержание газа и содержание ингибитора (метанола) в газовой фазе при равновесии с растворами многокомпонентных ингибиторов.

Разработана методика, позволяющая определять необходимое количество ингибитора для предупреждения льдогидратообразования, а также сократить увеличивающиеся затраты на ингибирование шлейфов в поздний период эксплуатации месторождений Западной Сибири с учетом выноса пластовой воды. При предупреждении льдообразования используется величина сдвига температуры замерзания раствора ингибитора от его концентрации. Отмечено, что в ситуации, когда начальный участок шлейфа работает в режиме гидратообразования, а конечный участок шлейфа - в режиме совместного льдогидратообразования (например, на сеноманских залежах Ямбургского НГКМ и Уренгойского НГКМ), расчет удельного расхода метанола необходимо определять независимо на предупреждение льдообразования и на предупреждение гидратообразования. Из полученных величин выбирается большая, поскольку такой удельный расход обеспечивает одновременно предупреждение образования и гидратов, и льда.

Разработаны методики инженерного расчета сдвига температуры гидратообразования при использовании смесевых ингибиторов, состоящих из летучего (метанол) и нелетучего (электролит) компонентов.

Первая методика учитывает вклад компонентов смесевых ингибиторов при их эффективных концентрациях в растворе.

Эффективные концентрации метанола \tilde{X}_m и солей \tilde{X}_s в тройном растворе определяются как концентрация одного ингибитора без учета второго ингибитора по следующим формулам:

$$\tilde{X}_m = \frac{100 \cdot X_m}{100 - X_s} \text{ и } \tilde{X}_s = \frac{100 \cdot X_s}{100 - X_m}, \quad (2)$$

где X_m и X_s – фактические концентрации метанола и солей (масс. %) в тройном растворе.

Далее для эффективных концентраций \tilde{X}_m и \tilde{X}_s определяются значения $\widetilde{\Delta T}_m$ и $\widetilde{\Delta T}_s$ (по имеющимся литературным экспериментальным данным). Тогда общий сдвиг гидратного равновесия ΔT в смесевом ингибиторе заданного состава рассчитывается уже как аддитивный вклад каждого компонента (но при их эффективных концентрациях):

$$\Delta T = \widetilde{\Delta T}_m + \widetilde{\Delta T}_s, \quad (3)$$

Показано, что соотношение (3) существенно уменьшает погрешность расчета по сравнению с использованием оценочного правила аддитивности с фактическими концентрациями.

Вторая методика заключается в корреляции величины ΔT для смешанного ингибитора при суммарной концентрации M компонентов в растворе ингибитора:

$$M = M_m + M_s, \quad (4)$$

где M_m – массовая концентрация метанола;

M_s – массовая концентрация солевого (нелетучего) компонента ингибитора.

Для каждого компонента при их концентрации M находят величины ΔT_m и ΔT_s . Тогда ΔT для смесевых ингибиторов приближенно рассчитывается как средневзвешенная величина:

$$\Delta T = \Delta T_m * \frac{M_m}{M} + \Delta T_s * \frac{M_s}{M} = \frac{\Delta T_m * M_m + \Delta T_s * M_s}{M}. \quad (5)$$

Сравнение предложенных приближенных схем расчета с экспериментальными (литературными) данными показало, что до значения $\Delta T \sim 25$ °С погрешность расчета сопоставима с погрешностью эксперимента ($\sim 5\%$). Таким образом, предложенные простые методы расчета ΔT по эффективным концентрациям компонентов и по средневзвешенным значениям (при суммарном содержании компонентов ингибитора) с допустимой для практики погрешностью могут быть применимы вплоть до $\Delta T = 25 \div 30$ °С. Этот диапазон с запасом

охватывает значения ΔT при гидратообразовании в скважинах и системах сбора газа газовых и газоконденсатных месторождений.

Предложены также простые корреляция для определения влагосодержания и метанолосодержания при расчете расхода смешанного ингибитора гидратообразования применительно к месторождениям Восточной Сибири, учитывающее наличие сильно минерализованной пластовой воды в продукции скважин.

Так, влагосодержание газа с хорошей точностью рассчитывается по формуле:

$$W = a_w W^0, \quad (6)$$

где W^0 – влагосодержание природного газа при заданных температуре и давлении при равновесии с чистой водой, г/м³;

a_w – активность воды в водном растворе ингибитора.

Активность воды в растворе смешанного ингибитора определяется при значениях эффективных концентраций компонентов согласно формуле:

$$a_w = a_{w,m}(\tilde{X}_m) * a_{w,s}(\tilde{X}_s). \quad (7)$$

Использование метода средневзвешенных значений для расчета активности воды аналогично формуле (4) будет иметь вид:

$$a_w = a_{w,m}(M) \frac{M_m}{M} + a_{w,s}(M) \frac{M_s}{M}. \quad (8)$$

Метанолосодержание природного газа приближенно определяется:

$$Q = a_m Q^0, \quad (9)$$

где Q^0 – метанолосодержание газа для заданных температуры и давлении при равновесии с чистым метанолом, г/м³;

a_m – активность метанола в ВМР, рассчитываемая при эффективном значении концентрации метанола \tilde{X}_m :

$$a_m = a_m(\tilde{X}_m). \quad (10)$$

Высокая минерализация пластовых вод может приводить к выпадению солей при их смешении с метанолом, поэтому проведено определение условий «высаливания» метанолом минеральных солей из пластовой воды. Данные расчеты основывались на анализе литературных данных по тройным системам

(растворимости индивидуальных солей в ВМР) и были адаптированы к минеральному составу пластовых вод Чаяндинского НГКМ и Ковыктинского ГКМ. Отмечено, что хлориды магния и кальция при добавлении метанола в пластовую воду выпадать не будут из-за высокой растворимости этих солей в чистом метаноле. Выпадение твердой фазы при смешивании минерализованной воды с метанолом может быть связано только с высоким содержанием в ней хлоридов натрия и калия (из-за низкой растворимости этих солей в чистом метаноле). Но надо иметь в виду, что содержание хлорида калия в пластовых водах в семь-десять раз меньше, чем хлорида натрия, поэтому риски осаждения практически имеют место только для хлорида натрия. Получены качественные зависимости по осаждению хлорида натрия чистым метанолом и ВМР от минерализации воды для системы "ВМР – NaCl – CaCl₂". Анализ пластовой воды месторождений Восточной Сибири, содержащей NaCl и CaCl₂, показал, что при минерализации пластовой воды Чаяндинского НГКМ на уровне 350 г/л выпадения осадка не происходит при использовании ВМР с содержанием метанола ниже 70 - 80 масс.%. А при смешении минерализованной пластовой воды Ковыктинского ГКМ с ВМР выпадение хлорида натрия не происходит при концентрации метанола в ВМР ниже 75 - 85 масс.%. Таким образом, для предупреждения солеотложений при появлении в продукции скважин сильно минерализованных пластовых вод целесообразно вместо чистого метанола использовать оптимальную концентрацию метанола в ВМР, подаваемого в скважины и системы сбора газа.

Четвёртая глава посвящена особенностям предупреждения гидратообразования на месторождениях Восточной Сибири.

Месторождения, разрабатываемые ПАО «Газпром», обладают рядом специфических термобарических особенностей: Чаяндинское НГКМ характеризуется аномально низкими пластовыми давлениями (до 13,3 МПа) и температурами (9-14 °С), Ковыктинское ГКМ – высоким пластовым давлением (~26 МПа) и относительно низкой пластовой температурой (+56 °С). В связи с этим гидратообразование имеет место в НКТ скважин, а для Чаяндинского НГКМ не

исключается и процесс гидратообразования в ПЗП (при превышении определенных значений депрессии на пласт).

Из проведенных расчетов влияния минерализации пластовой воды на трехфазное равновесие «пластовый газ – минерализованная вода – гидрат» Чаяндинского НГКМ можно сделать качественный вывод, что в пластах Чаяндинского НГКМ маловероятно нахождение газа в гидратном состоянии (наличие гидратов непосредственно в пласте возможно при минерализации остаточной воды в коллекторе на уровне 200 г/л и ниже, тогда как фактическая минерализация пластовой воды не может быть ниже 300 г/л, - об этом свидетельствуют промысловые данные по минерализации подтоварной воды при разработке нефтяной оторочки).

На основании ранее разработанной термодинамической методики (Истомин В.А., Федулов Д.М. и др.) определены значения безгидратной депрессии на пласт для скважин Чаяндинского НГКМ, как для начальной стадии эксплуатации скважины, так и для длительно работающей скважины. Для длительно работающих скважин Чаяндинского НГКМ значения безгидратной депрессии составляют 1,0-1,4 МПа, тогда как для начальной стадии эксплуатации скважины эти значения примерно в 2,0 – 2,5 раза выше. Кроме того, вполне допустимы высокие депрессии на пласт при кратковременных газодинамических исследованиях скважин (т.е. искажений результатов ГДИ не прогнозируется из-за протекания процесса гидратонакопления в ПЗП с низкой скоростью).

Особенности гидратообразования в стволе скважин месторождений Восточной Сибири определяются термобарическим режимом скважины и влагосодержанием газа в пласте и на забое скважины. Равновесное влагосодержание пластового газа с учетом минерализации пластовой воды на начальный период разработки Чаяндинского НГКМ составляет – 90-120 г/1000 м³, а для Ковыктинского ГКМ – 600-630 г/1000 м³. При этом пластовый газ в НКТ поступает «подсушенным» из-за контакта в пласте с сильно минерализованной водой, поэтому нижняя часть ствола скважины работает без выпадения водной фазы (в форме гидрата или капельной воды).

Низкое равновесное влагосодержание пластового газа Чаяндинского месторождения обусловлено аномально низкой пластовой температурой и высокой минерализацией остаточной воды в продуктивном горизонте. Для сравнения: равновесное влагосодержание пластового газа Чаяндинского НГКМ при начальном пластовом давлении в пять-шесть раз ниже влагосодержания пластового газа сеноманских залежей Западной Сибири.

На основании наложения расчетных кривых гидратообразования (для двухфазного равновесия «газ с парами воды - гидрат» в НКТ скважин Чаяндинского НГКМ и трехфазного равновесия «газ – вода - гидрат» в НКТ скважин Ковыктинского ГКМ) на термобарической профиль характерной скважины с различными фильтрационными характеристиками получены графики, представленные на рисунках 3 и 4.

Из температурных профилей Чаяндинского НГКМ следует, что даже при очень низкой депрессии на пласт (менее 0,2 МПа) в гидратную область всегда попадает по крайней мере вертикальная часть ствола скважины. В рассматриваемом случае условия гидратообразования в скважине достигаются на расстоянии 1200 м от устья. В случае большой депрессии на пласт (~1,0 МПа) в зоне гидратообразования оказывается почти весь ствол. Причем по термодинамическим соображениям гидраты образуются в верхней части ствола непосредственно из паров воды в газе, т.е. минуя выпадение из газа капельной влаги.

На текущий момент в скважинах Чаяндинского НГКМ гидратообразование зафиксировано по результатам видеокаротажа (выполненного специалистами ПФ «Иркутскгеофизика»). Ниже расположения ингибиторного клапана наблюдаются отложения белого цвета (т.е. скопления гидратов) на поверхностях скважинного оборудования и муфтовых соединений НКТ. Поскольку ингибиторный клапан в скважинах Чаяндинского НГКМ установлен на глубине 600 м, то необходимы дополнительные меры по обработке нижней части НКТ метанолом для предупреждения гидратообразования (периодические промывки метанолом, метанольные ванны). Для беспакерной конструкции скважин возможны подача

ингибитора по затрубному пространству, что снимает проблему периодической обработки метанолом нижней части НКТ.

Для Ковыктинского ГКМ (рис. 4) вне зависимости от депрессии на пласт в гидратную область попадает лишь вертикальная часть ствола, гораздо выше отметки, на которой установлен ингибиторный клапан (~1200 м). При этом ниже гидратной зоны из газа выпадает капельная конденсационная вода.

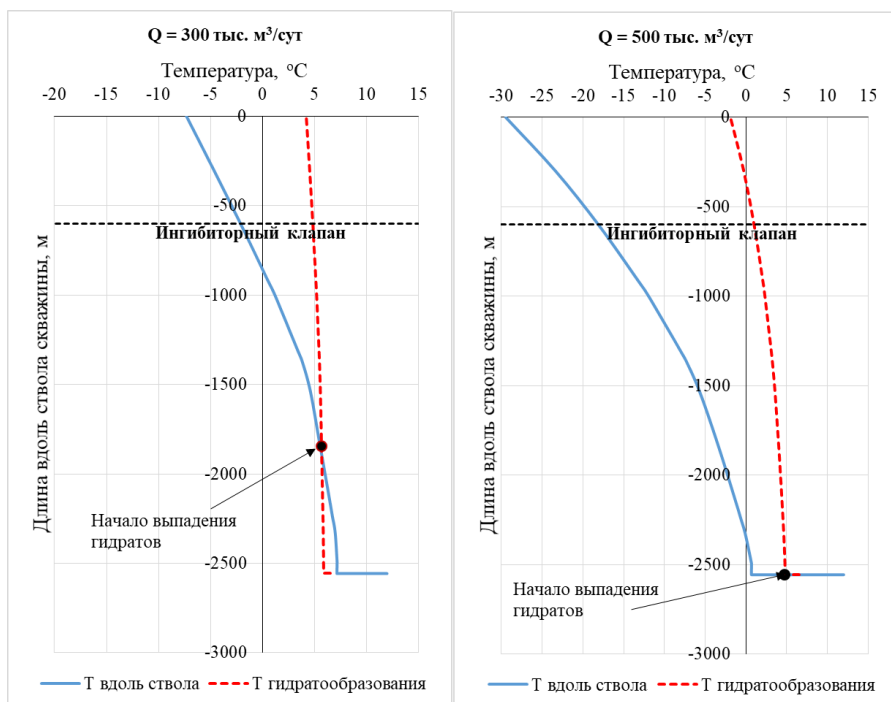


Рисунок 3 – Термобарические режимы скважины Чайядинского НГКМ при различных значениях дебита

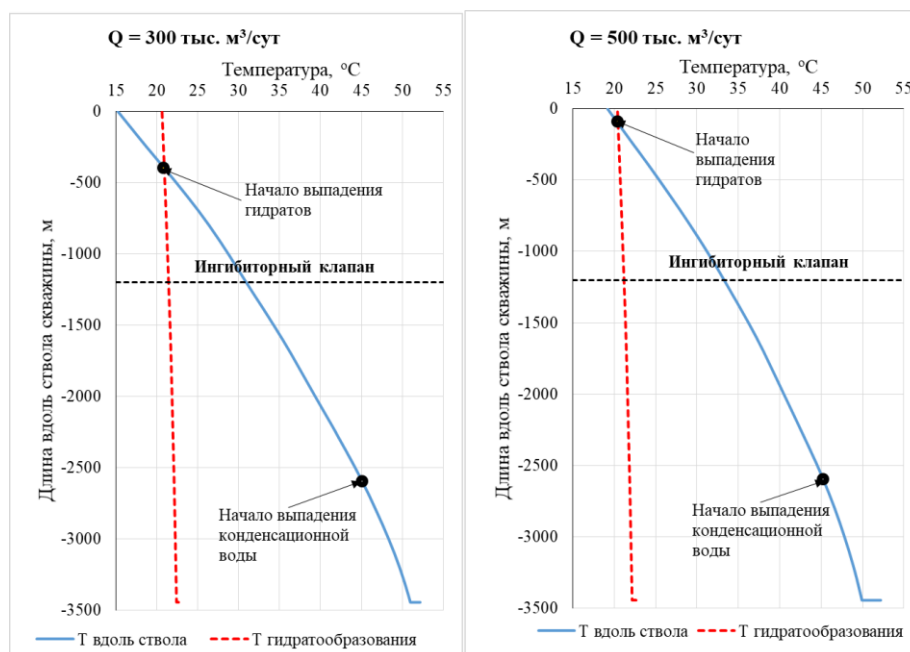
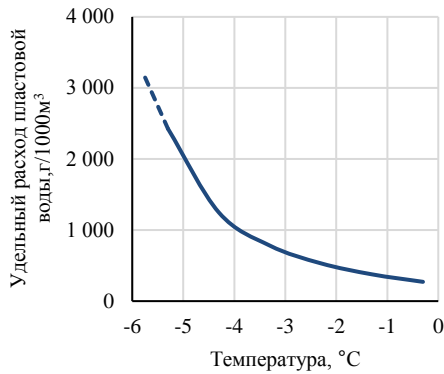


Рисунок 4 – Термобарические режимы скважины Ковыктинского ГКМ при различных значениях дебита

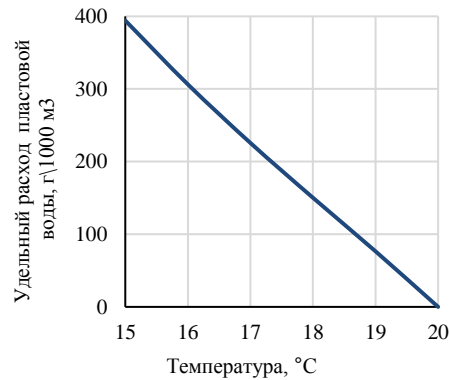
На основании схемы расчета, приведенной в СТО Газпром 2– 3.3–1242–2021, выполнен расчет расхода метанола для предупреждения гидратообразования в скважинах без водопроявлений рассматриваемых месторождений. Расчеты показывают, что в диапазоне устьевых температур $+2 \dots -10$ °C удельный расход ВМР Чайдинского НГКМ, обеспечивающий безгидратный режим в скважине, уменьшается с понижением температуры. Данный необычный для скважин эффект обусловлен крайне низким равновесным влагосодержанием пластового газа и интенсивной конденсацией перешедшего в газовую фазу метанола при понижении температуры газа. Таким образом, расчет удельного расхода метанола, обеспечивающего безгидратный режим работы НКТ скважин Чайдинского месторождения, необходимо в настоящее время проводить для температуры $+2$ °C (что обеспечивает безгидратный температурный режим всего ствола скважины). Надо отметить, что при использовании не чистого метанола, а ВМР, подаваемом в скважину, данный эффект становится менее выраженным, а положение максимума на кривой расхода ингибитора от температуры при снижении концентрации метанола в ВМР смещается в сторону отрицательных температур. В тоже время для Ковыктинского ГКМ, как показывают расчеты в диапазоне устьевых температур $+10 \dots +20$ °C, удельный расход и метанола и ВМР, обеспечивающий безгидратный

режим в скважине, увеличивается с понижением температуры газа на устье скважины.

Выполнены расчеты удельного расхода пластовой воды, обеспечивающей режим «самоингибирования» НКТ скважин для условий Чайдинского НГКМ и Ковыктинского ГКМ (рис. 5).



(а)



(б)

Рисунок 5 - Удельный расход (вынос) пластовой воды, необходимый для предотвращения гидратообразования в НКТ скважин в зависимости от устьевой температуры

для Чайдинского НГКМ (а) и Ковыктинского ГКМ (б)

Следует отметить, что при появлении пластовой воды в продукции скважин Чайдинского НГКМ она практически не сможет обеспечить режим самоингибирования НКТ скважины. Тогда как в случае Ковыктинского ГКМ режим «самоингибирования» скважины пластовой водой вполне возможен (из-за «небольшого захода» термобарических условий в скважине в гидратный режим).

С целью определения удельного расхода смесового ингибитора гидратообразования, состоящего из метанола и пластовой минерализованной воды, составлены уравнения материального баланса для каждого компонента, входящего в состав ингибитора (воды, соли и метанола). Эти уравнения приведены к следующему виду, удобному для расчета удельного расхода метанола:

$$G_m = \frac{G_{w,1}(\bar{X}_2 - X_{s,1}) + (W_1 - W_2)\bar{X}_2}{X_m - \bar{X}_2} + \frac{(100 - \bar{X}_2)}{X_m - \bar{X}_2} Q_2, \text{ и} \quad (11)$$

$$G_m = G_{w,1} \cdot \frac{X_{m,2}X_{s,1}}{X_{m,1}X_{s,2}} + \frac{100}{X_{m,1}} Q_2, \quad (12)$$

где G_m – удельный расход метанола (ВМР), подаваемого в скважину, г/м³;

$G_{w,1}$ – количество выносимой пластовой воды, г/м³;

Q_2 – метанолосодержание в газовой фазе на устье скважины г/м³;

W_1 и W_2 – влагосодержание газа в пласте (1) и на устье (2), г/м³;

X_m – концентрация метанола в подаваемом для ингибирования ВМР, масс. %;

$X_{s,1}$ – концентрация солей в пластовой воде, масс. %;

$X_{m,2}$ и $X_{s,2}$ – концентрации метанола и солей в жидкой фазе на устье скважины, масс. %.

При дополнении уравнений (11) – (12) уравнением связи сдвига ΔT гидратного равновесия с концентрациями ингибиторов $f(\Delta T, X_{m,2}, X_{s,2}) = 0$ замыкается схема расчета удельного расхода ВМР при наличии водопроявлений скважин, т.е. с учетом выноса минерализованной пластовой воды.

По результатам проведенных расчетов установлено, что при умеренном выносе пластовой воды (до 350 г/1000 м³) расход ВМР для Чайядинского НГКМ уменьшается с понижением устьевой температуры (как и при отсутствии водопроявлений). Следовательно, необходимо определять температуру по стволу скважины, проводить расчеты расхода ВМР для различных температур и использовать найденное максимальное значение удельного расхода ВМР, что и обеспечит безгидратный режим НКТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы состоят в следующем:

1. Разработана методика приведения исследований по изучению процесса образования газовых гидратов и получения кинетических кривых. В результате анализа экспериментальных данных получено кинетическое уравнение, позволяющее оценивать скорость гидратообразования в растворах электролитов различной минерализации при заданной движущей силы процесса.

2. Показано, что растворы электролитов являются не только термодинамическими, но и кинетическими ингибиторами образования гидратов (снижается скорость роста газовых гидратов). В тоже время этиленгликоль практически не влияет на скорость гидратообразования в исследованном диапазоне его концентраций.

3. Проанализирована динамика расслаивания эмульсий системы «углеводородный конденсат – ингибитор гидратообразования» и установлено, что конденсат Чаюдинского НГКМ образует достаточно стойкую эмульсию.

4. Разработана схема оценки солеотложения при смешении высокоминерализованной пластовой воды с метанолом.

5. Определены особенности механизмов гидратообразования в НКТ скважин на месторождениях Восточной Сибири с низкой пластовой температурой.

6. Разработана схема инженерного расчета удельного расхода ингибитора при совместном влиянии метанола и пластовой минерализованной воды для месторождений Восточной Сибири. Проанализированы возможности «самоингибирования» скважин пластовой водой. Проведены расчеты влияния выносимой пластовой воды на удельный расход метанола для ингибирования скважины.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

В журналах, включенных в Перечень ВАК:

1. Нефедов, П.А. Особенности кинетики гидратообразования метана в водных растворах электролитов / П.А. Нефедов, А.А. Тройникова (Джеджерова), В.А. Истомин В.А. и др. // Научно-технический сборник «Вести газовой науки»: Проблемы эксплуатации газовых, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений. - 2014.- № 2 (18). - С.83-89.

2. Истомин, В.А. Особенности предупреждения льдо- и гидратообразования в системах сбора газа на поздней стадии эксплуатации сеноманских залежей месторождений Западной Сибири / В.Г. Квон, А.А. Тройникова, П.А. Нефедов // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2016 - .№ 2. - С. 25-30.

3. Тройникова, А.А. Экспериментальные исследования ингибиторов гидратообразования на основе солей хлоридов двухвалентных металлов / А.А. Тройникова, В.А. Истомин и др. // Научно-технический сборник «Вести газовой науки»: Проблемы эксплуатации газовых, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений. - 2017. - № 2. - С. 104-109.

4. Истомин, В.А. Гидратообразование при добыче газа на Чаяндинском НГКМ. Часть 1. Призабойная зона / В.А. Истомин, Д.М. Федулов, Д.В. Сергеева, В.Г. Квон, В.Б. Крапивин, А.А. Тройникова, Ю.А. Герасимов // Газовая промышленность. - 2022. - № 2. - С. 34-42.

5. Истомин, В.А. Гидратообразование при добыче газа на Чаяндинском НГКМ. Часть 2. Газоконденсатные скважины / В.А. Истомин, В.Б. Крапивин, А.А. Тройникова и др. // Газовая промышленность. - 2022. - № 3. - С. 20-26.

6. Истомин, В.А. Анализ термобарических режимов работы эксплуатационных скважин Чаяндинского НГКМ / В.А. Истомин, Д.В. Изюмченко, В.Б. Крапивин, А.А. Тройникова и др. // Научно-технический журнал «Наука и техника в газовой промышленности». - 2022.- № 2. - С.39-48.

7. Истомин, В.А. Особенности применения метанола для предупреждения гидратообразования в скважинах Чаяндинского НГКМ / В.А. Истомин, Д.В. Изюмченко, В.Б. Крапивин, А.А. Тройникова и др. // Научно-технический журнал «Нефтегазохимия». - 2022. - № 1-2. - С.60-67.

В сборниках докладов и тезисов докладов на конференциях:

1. Istomin, V. A. Kinetics of methane hydrate formation in highly mineralized water solutions / V.A. Istomin, A. A. Troinikova et al. // Proceedings of the Conference: The 8th international conference on gas hydrates (ICGH8-2014). - Beijing, China. – 2014.

2. Тройникова, А.А. Экспериментальные исследования свойств новых ингибиторов на основе солей хлоридов для предупреждения гидрато- и льдоотложений на месторождениях Западной Сибири / А.А. Тройникова и др. // Тезисы докладов 5-ой международной конференции «Современные технические инновационные решения, направленные на повышение эффективности реконструкции и технического перевооружения объектов добычи углеводородного сырья». - М.: Газпром ВНИИГАЗ - 2016 г. С. 36.

3. Нефедов, П.А. Кинетика образования гидрата метана в растворах электролитов / П.А. Нефёдов, А.А. Тройникова (Джеджерова) и др. // тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции «Газовые гидраты в экосистеме Земли'2014» – Новосибирск: ИНХ СО РАН. -2014 г.– С.104.

4. Troinikova, A. Kinetic and morphology of methane hydrate formation in MEG solution /A. Troinikova et al. // Proceedings of the conference: The 9th international conference on gas hydrates (ICGH9-2017). - Denver. – 2017.

5. Troinikova, A. Kinetics and Thermodynamics of Gas Hydrate Formation in CaCl₂, MgCl₂ and NaCl Aqueous Solutions / A. Troinikova et al. // Proceedings of the conference: The 9th international conference on gas hydrates (ICGH9-2017). - Denver. – 2017.

6. Тройникова, А.А. Гидратообразование в призабойной зоне и скважинах Чаяндинского НГКМ / А.А. Тройникова и др. // Тезисы докладов шестой конференция геокриологов России «Мониторинг в криолитозоне». – Москва: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2022. С. 132 – 138.

Подписано к печати « » июля 2022 г.

Заказ №

Тираж 100 экз.

1 уч. – изд.л, ф-т 60x84/16

Отпечатано в ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

По адресу: 142717, Московская область,

г.о. Ленинский, пос. Развилка,

Проектируемый проезд № 5537,

владение 15, строение 1,

ООО «Газпром ВНИИГАЗ»