

Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-исследовательский институт природных газов
и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ»
(ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

На правах рукописи



Тройникова Анна Александровна

Совершенствование методов предупреждения гидратообразования на газовых и
газоконденсатных месторождениях

25.00.17 – Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор химических наук, профессор
Истомин Владимир Александрович

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ПРОБЛЕМЫ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ НА ГАЗОВЫХ И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ	10
1.1 Газовые гидраты	10
1.2 Методы предупреждения образования газовых гидратов	11
1.3 Электролиты как ингибиторы гидратообразования	14
1.4 Особенности гидратообразования на месторождениях Западной Сибири, переходящих на позднюю стадию эксплуатации	17
1.5 Особенности гидратообразования на месторождениях Восточной Сибири.....	21
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1 И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ	23
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНГИБИТОРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ	25
2.1 Кинетические экспериментальные исследования ингибиторов гидратообразования	25
2.1.1 Экспериментальная установка и методика проведения экспериментов	26
2.1.2 Результаты экспериментов по кинетике процесса гидратообразования и их математическая обработка в чистой воде	31
2.1.3 Результаты экспериментов по кинетике процесса гидратообразования и их математическая обработка в растворе хлорида натрия	38
2.1.4 Результаты экспериментов по кинетике процесса гидратообразования в растворе ингибитора на основе хлоридов магния и кальция.....	42
2.1.5 Результаты экспериментов по кинетике процесса гидратообразования в растворе этиленгликоля.....	46
2.1.6 Результаты изучения морфологии гидратообразующих частиц в процессе образования в растворе ингибитора.....	49
2.2 Экспериментальные исследования стабильности и динамики расслаивания эмульсии углеводородный конденсат – ингибитор гидратообразования различной концентрации. 51	
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2.....	59
ГЛАВА 3. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РАСЧЕТНО-МЕТОДИЧЕСКИХ ОСНОВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНГИБИТОРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ НА ГАЗОВЫХ И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ	62

3.1	Анализ методики расчета расхода ингибиторов гидратообразования.....	62
3.2	Удельный расхода ингибитора для предупреждения образования льдо – и льдогидратных отложений на месторождениях Западной Сибири	64
3.3	Расчет сдвига температуры гидратообразования при использовании смесевых ингибиторов	68
3.4	Определение метанолосодержания и влагосодержания при расчете расхода смешанного ингибитора гидратообразования применительно к месторождениям Восточной Сибири	72
3.5	Определение условий «высаливания» метанолом минеральных солей из пластовой воды.....	75
	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3.....	83
	ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ	85
4.1	Особенности гидратообразования в призабойной зоне пласта месторождений Восточной Сибири	85
4.2	Особенности гидратообразования в стволах скважин месторождений Восточной Сибири	89
4.3	Определение удельного расхода метанола для предупреждения гидратообразования в скважинах Восточных месторождений без водопроявлений	95
4.4	Определение удельного расхода пластовой воды, обеспечивающий режим «самоингибирования» НКТ скважин Восточных месторождений.....	99
4.5	Определение удельного расхода смесового ингибитора гидратообразования, состоящего из метанола и пластовой минерализованной для НКТ скважин Восточных месторождений.....	101
	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4.....	104
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	106
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	109
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	110
	ПРИЛОЖЕНИЕ А. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ.....	119
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ПАРАМЕТРЫ ЛИНЕАРИЗОВАННЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ	120

ПРИЛОЖЕНИЕ В. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ СТАБИЛЬНОСТИ И ДИНАМИКИ РАССЛАИВАНИЯ ЭМУЛЬСИИ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ КОНДЕНСАТ – ИНГИБИТОР ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ.....	124
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО УСЛОВИЯМ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ МЕТАНОЛА И ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ.....	132
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. ДАННЫЕ ПО РАСТВОРИМОСТИ ХЛОРИДОВ МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ, НАТРИЯ И КАЛИЯ В ВОДЕ И МЕТАНОЛЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.....	138
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. РАСЧЕТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ МИНИМАЛЬНОГО УДЕЛЬНОГО РАСХОДА ИНГИБИТОРА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ.....	140

ВВЕДЕНИЕ

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. Истомин, 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.

Объектом исследования в данной работе являются скважины и системы сбора газа газовых и газоконденсатных месторождений.

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

Для реализации указанной цели поставлены следующие **основные задачи**:

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 определяется следующим.

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.

Теоретическая значимость работы состоит в следующем:

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.

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 Чайяндинского нефтегазоконденсатного месторождения» 2021;

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

Методы исследования. При решении поставленных задач использовались специальные методы: аналитические, статистические, а также общенаучные методы исследования: экспериментальные и теоретические.

Степень достоверности и обоснованности предлагаемых решений определяется использованием известных расчетных методов и методик проведения экспериментальных исследований, основывается на сравнении результатов с промысловым опытом, а также применением программных средств по моделированию процессов гидратообразования.

Защищаемые положения и результаты:

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.

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.

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 научных статей и тезисов докладов, включая семь статей в рецензируемых научных изданиях, входящих в «Перечень...» ВАК Минобрнауки России.

Соответствие паспорту научной специальности: Диссертация соответствует паспорту специальности 25.00.17 «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» по следующим пунктам паспорта специальности: п. 2 «Геолого-физические и физико-химические процессы, протекающие в пластовых резервуарах и окружающей геологической среде при извлечении из недр нефти и газа известными и создаваемыми вновь технологиями и техническими средствами для создания научных основ эффективных систем разработки месторождений углеводородов и функционирования подземных хранилищ газа», п. 5 «Научные основы компьютерных технологий проектирования, исследования, эксплуатации, контроля и управления природно-техногенными системами, формируемыми для извлечения углеводородов из недр или их хранения в недрах с целью эффективного использования методов и средств информационных технологий, включая имитационное моделирование геологических объектов, систем выработки запасов углеводородов и геолого-технологических процессов».

Структура и объем диссертации

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.

Благодарности

Автор благодарит научного руководителя д.х.н., профессора В.А. Истомина за советы, поддержку и помощь в написании диссертационной работы. Автор благодарит за помощь и замечания и помощь д.ф.-м.н. Н.А. Бузникова, к.т.н. А.В. Прокопова, к.х.н. Д.М. Федулова, к.т.н. В.Г. Квона, к.ф.-м.н. С.И. Долгаева, к.т.н. Д.В. Сергееву, к.т.н. С.А. Шулелина, А.Г. Богданову, Ю.А. Герасимову, и В.Б. Крапивину.

1. ПРОБЛЕМЫ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ НА ГАЗОВЫХ И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Газовые гидраты представляют собой твердые кристаллические соединения, в которых молекулы газа расположены внутри ячеек, сформированных связанными водородными связями молекулами воды. Газовые гидраты подразделяются на природные и техногенные. Природные гидраты встречаются в рассеянном виде и в форме скоплений в недрах Земли, а техногенные гидраты образуются на газовых и нефтяных месторождениях при определенных термобарических условиях в призабойной зоне пласта (ПЗП), НКТ скважин, в трубопроводах и установках подготовки газа. Техногенные газовые гидраты являются технологическим осложнением, разрабатываются различные методы предупреждения гидратообразования, в том числе с использованием физико-химических свойств гидратов.

1.1 Газовые гидраты

Газовые гидраты образуются при определенных термодинамических условиях из воды и газов с низкой молекулярной массой, таких как CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $i\text{-C}_3\text{H}_8$, CO_2 , N_2 , H_2S , инертные газы и некоторые другие. Углеводороды C_{5+} (кроме неопентана) не образуют газовые гидраты, а газы H_2 , He , Ne образуют гидраты только при очень высоких давлениях. Газ, из которого формируются гидраты принято называть газом-гидратообразователем. Гидраты относятся к соединениям включения переменного состава, которые можно описать общей формулой $\text{M} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в которой M – это молекула газа-гидратообразователя (гостевая молекула), n – число молекул воды, приходящееся на одну молекулу гидратообразователя. Гидратное число n характеризует состав гидрата и зависит от условий, при которых он образовывался; значения n обычно варьируются в пределах от 6 до 17. Кроме того существуют смешанные гидраты вида $\text{M}_1 \cdot \text{M}_2 \cdot \dots \cdot \text{M}_i \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где i – количество видов газа-гидратообразователя.

Впервые гидраты были получены в конце 18 века Пристли, Пелетье и Карстеном, а первые работы по определению состава газовых гидратов были выполнены Фарадеем и де ля Ривом [13]. Работы по определению структуры газовых гидратов начали проводиться еще в 50е годы 20-го века [10], в настоящее время определение строения гидратов изучается с применением ЯМР, синхротронного излучения и нейтронографии[3].

Для нефтегазовой отрасли имеют значение три основных типа газогидратных структур: I (КС-I), II(КС-II) и H. Каждая кристаллическая структура содержит различные по геометрии полости, которые обычно вмещают только одну гостевую молекулу газа. Для газовой промышленности представляют интерес только гидраты структуры КС-I и КС-II. Гидраты

структуры I образуются преимущественно из газа на газовых месторождениях, а структуры II на газоконденсатных месторождениях.

Условия образования газовых гидратов определяются термодинамическими параметрами и составом газа. В отличие от кинетических явлений, фазовые равновесия представлены многочисленными исследованиями в этой области [101]. Графическим отображением гетерогенных фазовых равновесий являются фазовые диаграммы. С точки зрения практического использования, наиболее удобными являются P-T диаграммы. Ниже на рисунке 1.1 приведен пример фазовой диаграммы для природных газов месторождений Восточной и Западной Сибири.

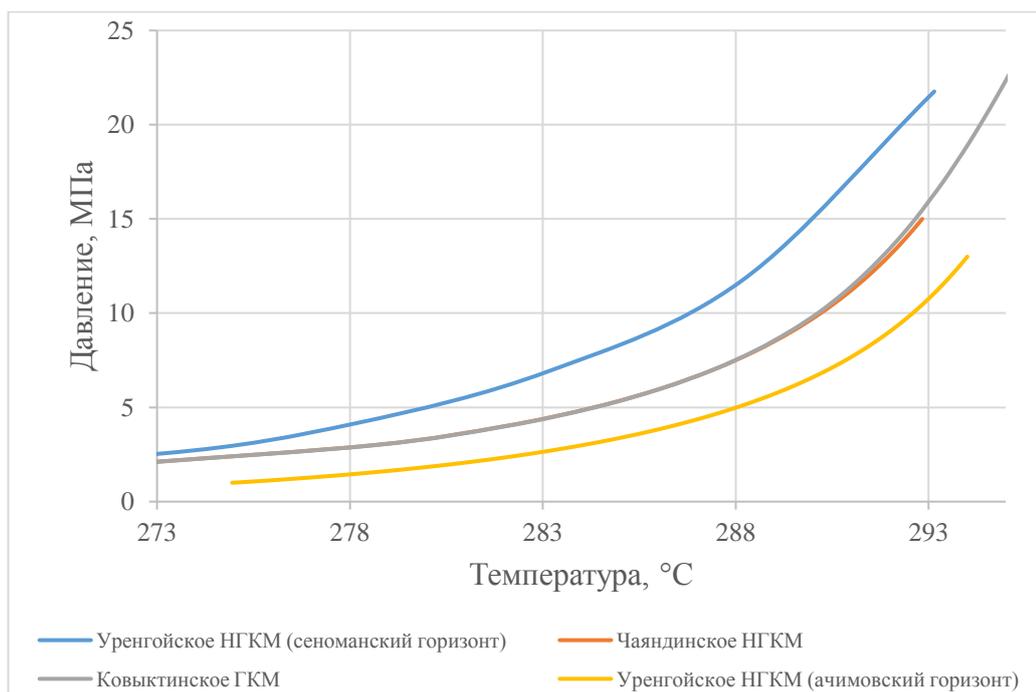


Рисунок 1.1 – Фазовые диаграммы месторождений Восточной и Западной Сибири

Для месторождений Восточной Сибири фазовые диаграммы совпадают из-за схожести составов газа. Подобные диаграммы основываются на экспериментальных и расчетных данных о фазовых равновесиях. В диаграммах используются символы для обозначения фаз: лед, жидкая вода, гидрат, пары и жидкие углеводороды. Согласно правилу фаз Гиббса двухкомпонентной системы, таких как метан-вода, диаграмма давление-температура разделена на области (сосуществование двух фаз), линии (сосуществовании трех фаз) и квадрупольные точки (сосуществование четырех фаз). В практических целях используется фазовая диаграмма в полулогарифмических координатах.

1.2 Методы предупреждения образования газовых гидратов

Образование газовых гидратов в системах добычи, сбора, промысловой подготовки и транспортировки газа довольно частое технологическое осложнение для газовых и

газоконденсатных месторождений. При эксплуатации месторождений необходимо предусматривать мероприятия по борьбе (предотвращению и ликвидации) с газовыми гидратами. Под термином «предотвращение» подразумеваются меры, препятствующие образованию газового гидрата, термин «ликвидация» же означает удаление уже образовавшегося газового гидрата.

Для борьбы с гидратами разработаны химические, технологические и физические методы. Технологические методы подразумевают под собой поддержание безгидратных режимов эксплуатации промысловых объектов. Физические методы включают в себя использование источников теплоты, воздействие физических полей (СВЧ, акустические волны), а также механические действия.

Химические методы также называются ингибиторными [6], т.к. заключаются в использовании химических реагентов для борьбы с газовыми гидратами – ингибиторов гидратообразования [2, 8, 16, 12, 57]. Ингибиторы гидратов подразделяются по механизму действия на ингибиторы гидратообразования и ингибиторы гидратоотложения. Под ингибиторами гидратообразования понимают вещества, которые либо изменяют термодинамические условия образования гидратов (термодинамические ингибиторы), либо влияют на скорость образования гидратов в газожидкостном потоке (кинетические ингибиторы).

Механизм действия термодинамических ингибиторов гидратообразования основан на понижении термодинамической активности воды в водном растворе, тем самым в изменении равновесных условий образования гидратов. В качестве таких ингибиторов используют водные растворы электролитов и неэлектролитов. Но существуют вещества (ацетон, серный эфир, некоторые спирты, например, изопропиловый спирт), которые с одной стороны, снижают активность воды в водном растворе, а с другой, - сами участвуют в образовании смешанного газового гидрата. Для таких веществ обнаруживается предел их ингибирующего действия (т.е. начиная с некоторой концентрации ингибитора в водной фазе, условия гидратообразования практически перестают меняться). Предел ингибирующего действия для ряда термодинамических ингибиторов впервые обнаружил Маленко Э.В. в середине 70-тых годов [17, 24]. Кинетические ингибиторы гидратообразования - вещества, сильно замедляющие скорость роста гидратов, к ним можно отнести некоторые водорастворимые полимеры и ПАВы.

Разумеется, приведенная классификация ингибиторов гидратообразования довольно условна. Например, неэлектролиты – ингибиторы гидратов в термодинамическом смысле, - могут как замедлять, так и ускорять сам процесс гидратообразования в сопоставимых условиях (при одинаковой движущей силе процесса).

Ингибиторы гидратоотложения - вещества, изменяющие реологические свойства гидратной массы и/или меняющие условия адгезии гидратов к внутренним поверхностям промысловых коммуникаций (тем самым они предупреждают отложения гидратов на стенке трубопровода). В настоящее время такие вещества называют антиагломерантами.

Ингибиторы по составу также подразделяют на индивидуальные и смесевые или смешанные, т.е. состоящие из нескольких веществ. Смесевые ингибиторы могут являться ингибиторами синергетического действия (т.е. взаимно усиливать антигидратную активность реагента).

По характеру своего действия ингибиторы делятся на одноцелевые (только предупреждают гидратообразование) и комплексные (многоцелевые, т.е. не только антигидратные, но также могут обладать антикоррозионными свойствами или же способствовать выносу жидкости с забоя скважины и пр.).

Таким образом, ингибиторы гидратообразования (или антигидратные реагенты) по современной классификации можно разделить на следующие типы:

– Термодинамические ингибиторы (метанол, гликоли, электролиты). Это водорастворимые вещества, в растворах которых активность воды уменьшается и тем самым смещается равновесие «газ - водный раствор ингибитора - гидраты» в область более низких температур (при фиксированном давлении) или в область более высоких давлений газа (при фиксированной температуре);

– Кинетические ингибиторы – это водорастворимые вещества, блокирующие на некоторое время процесс нуклеации (т.е. зародышеобразования) или же резко замедляющие рост частиц гидратов.

– Реагенты - антиагломеранты, - вещества, замедляющие или блокирующие образование агломератов гидратов и при этом сохраняется возможность многофазного транспорта продукции скважин уже в режиме гидратообразования (flow assurance).

Последние два типа ингибиторов гидратов иногда объединяют термином ингибиторы низкой дозировки (LDHI – low dosage hydrate inhibitors), это означает, что удельный их расход может быть на порядок ниже расхода обычных термодинамических ингибиторов (например, метанола).

В настоящее время в качестве ингибиторов гидратообразования в отечественной газовой промышленности используются метанол и этиленгликоль, также имеется промышленный опыт использования концентрированного раствора хлорида кальция. Разрабатываемые вновь составы ингибиторов так или иначе включают в себя эти компоненты [64, 66, 77, 75, 80].

Метанол в газовой отрасли применяется на всех российских месторождениях (за исключением морских месторождений) и на ПХГ. Применение метанола связано с рядом его достоинств: относительно низкой стоимостью и наличием широкой промышленной базы производства; сильным снижением температуры гидратообразования по сравнению с другими ингибиторами-неэлектролитами (сравнение проводится при одной и той же массовой концентрации в растворе); низкой температурой замерзания; очень низкой вязкостью и практически отсутствием коррозионной активности, довольно низкой растворимостью в нестабильном углеводородном конденсате; наличием установок регенерации и возможностью утилизации растворов низкой концентрации (уже не подлежащих регенерации). Серьезные недостатки метанола как термодинамического ингибитора: токсичность, высокая упругость паров (т.е. высокая его растворимость в природном газе), а также солеобразование при смешении с сильно минерализованной пластовой водой.

Высокая растворимость метанола в газовой фазе приводит к его технологическим потерям с осушенным газом и высоким удельным расходам при ингибировании систем сбора газа. Однако высокая растворимость метанола в природном газе одновременно является и положительным свойством: поток газа может оказаться в режиме самоингибирования (т.е. при понижении температуры газа иногда не требуется добавлять в поток газа метанол, т.к. происходит конденсация его паров из природного газа с концентрацией в водной фазе, достаточной для предупреждения гидратообразования). При использовании метанола в низкотемпературных процессах обработки газа можно организовать технологические схемы с рециркуляцией метанола и его «саморегенерацией».

Водный раствор хлорида кальция технических сортов применялся в России и на Украине как ингибитор гидратообразования (и как осушитель газа) на начальном этапе развития газовой промышленности [9]. Специалистами отмечается важное преимущество хлорида кальция: отсутствие рисков отравления, но повышаются риски коррозионной активности. Электролиты в ряде случаев вполне могут заменить метанол, поэтому перейдем к детальному обсуждению водных растворов солей (электролитов) как антигидратных реагентов.

1.3 Электролиты как ингибиторы гидратообразования

В отечественной литературе имеются публикации, специально посвященные ингибиторам-электролитам [2]. Наиболее перспективными могут быть соли хлоридов [9,77].

Из анализа литературных данных [80, 87, 93] по антигидратной эффективности хлоридов (оцениваемой как снижение температуры гидратообразования в водном растворе заданной массовой концентрации электролита) имеет место следующий «ряд антигидратной активности»,

который был рассмотрен ещё в 1974 году Г.В. Лисичкиным и Ю.Ф. Макогоном [46]: $\text{LiCl} > \text{AlCl}_3 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl} \geq \text{CaCl}_2 > \text{KCl}$.

Смысл такого «ряда активности» состоит в следующем: антигидратная активность (сдвиг кривой гидратообразования по температуре ΔT (К) при фиксированном давлении газа) при одинаковой массовой доле хлорида лития выше, чем хлорида магния и т.д. Таким образом, наибольший термодинамический эффект среди рассматриваемых солей имеет место для хлорида лития. Однако его выделение из природных рассолов является достаточно сложной и дорогой технологической задачей, что на текущий момент актуально при производстве литий-ионных аккумуляторов. Солями, которые реально можно использовать в качестве ингибиторов гидратообразования, равновесные условия гидратообразования максимально сдвигаются в область более низких температур, являются хлориды магния, кальция и натрия. Хлориды магния, натрия и кальция лучше всего снижают и активность воды в их растворах.

Для растворов хлоридов имеется ряд публикаций [66, 82, 89]. Следовательно, исходя из экономических и термодинамических соображений среди индивидуальных электролитов хлориды натрия и кальция (как отходы производства калийных удобрений), а также хлорид магния оказываются наиболее подходящими ингибиторами гидратообразования.

Что касается природных минеральных солей, то для практического применения как ингибиторов можно рассматривать сильвинит (осадочная порода, состоящая из чередующихся слоёв галита и сильвина непостоянного состава $n\text{NaCl} + m\text{KCl}$ (включая некоторые примеси) и бишофит ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Сильвинит используется при производстве калийных удобрений, поэтому наиболее приемлемым является бишофит, который состоит в основном из хлорида магния с небольшими примесями хлорида кальция и других солей. Бишофит ранее неоднократно предлагался к использованию как ингибитор гидратообразования. На Украине раствор природного бишофита был рекомендован к применению как ингибитор гидратообразования, а его промышленная добыча осуществлялась на нескольких месторождениях. В то же время, наличие в составе раствора бишофита примесей сульфатных и карбонатных ионов усложняет его применение, вследствие возможности образования нерастворимых соединений, в первую очередь – гипса. Удаление из его раствора сульфатов и карбонатов позволяет снизить риск загрязнения продуктивных пластов и дополнительно обеспечить совместимость с метанолом. Кроме того, раствор бишофита также может применяться в качестве технологической жидкости на этапе заканчивания скважин.

Таким образом, концентрированный водный раствор бишофита при его специальной обработке (прежде всего, - очистке от нежелательных примесей сульфатов и карбонатов) вполне может быть использоваться на газовых и газоконденсатных месторождениях.

Для внедрения технологий использования ингибиторов, альтернативных метанолу и гликолям, требуется детальное изучение термодинамических условий и кинетики образования газовых гидратов в водных растворах ингибиторов, а также их физико-химических свойств.

Литература по термодинамике газовых гидратов в засоленных растворах достаточно обширна [23, 26, 28]), тогда как публикаций по кинетике гидратообразования в растворах электролитов не так много. Экспериментальное изучение кинетики процесса гидратообразования в растворах электролитов проводилось главным образом в лабораторных условиях. Одной из первых в этой области работала канадская группа профессора П.Р. Бишной [79], проводившая кинетические исследования в камере с мешалкой. При это исследовались растворы NaCl и KCl с различной минерализацией (до 8 % масс.) в узком диапазоне температур. В указанной работе рассмотрен диффузионный механизм процесса гидратообразования [52]. Предполагается, что на поверхности образовавшихся гидратных частиц имеется пленка воды, через которую диффундирует газ к поверхности гидрата. Моделирование зарождения и роста кристалла гидрата в растворе хлорида натрия подробно приведено в [89], а для смеси хлоридов натрия и калия с добавлением гликоля [91]. В статье [52, 53] приведены экспериментальные исследования в широком концентрационном диапазоне растворов электролитов (в растворе NaCl) и предложены механизм и модификация кинетической модели.

На ряде газоконденсатных месторождениях, особенно в Восточной Сибири, в качестве ингибитора гидратообразования может быть использована пластовая вода. Например, еще в 1980-х годах на некоторых скважинах Оренбургского газоконденсатного месторождения отказались от подачи метанола, поскольку было отмечено, что вынос значительного количества пластовой воды с минерализацией 200-270 кг/м³ обеспечивает безгидратный режим их работы. На основе расчетных корреляций и опыта Оренбургского месторождения авторы [49] предложили использовать пластовую воду в качестве ингибитора гидратообразования. Следует учитывать, что если вынос пластовых вод окажется значительным, а в скважину будет продолжать подаваться метанол, то может начаться процесс выпадения солей, что негативным образом скажется на работе оборудования.

Источником электролитов могут быть также и отходы химических производств, а добавление метанола делает смешанный ингибитор более эффективным и экономически выгодным при использовании противокоррозионных добавок [1, 48].

Перспективным представляется также использование ионных жидкостей в качестве ингибиторов гидратообразования [102], однако их применение в практике нефтегазодобычи ещё требует дополнительного физико-химического анализа и промышленных испытаний.

С целью практического применения ингибиторов - электролитов и смесевых ингибиторов (метанол + электролиты) необходима дополнительная разработка удобных в практическом отношении термодинамических корреляций для использования их в технологических расчетах расхода ингибиторов (сдвиг равновесной температуры гидратообразования, влагосодержание и метанолосодержание природного газа при равновесии со смесевыми ингибиторами и др.), конкретизирующий действующий нормативный документ [60].

1.4 Особенности гидратообразования на месторождениях Западной Сибири, переходящих на позднюю стадию эксплуатации

В период начальной разработки сеноманских залежей месторождений Западной Сибири промысловые трубопроводы (шлейфы и коллектора от кустов газовых скважин до УКПГ) в основном функционировали в гидратном термобарическом режиме. Для предупреждения гидратообразования в промысловых системах на северных месторождениях используется метанол [22, 25].

При эксплуатации системы сбора газа по мере снижения пластового давления постепенно «выходили» из гидратного режима и, соответственно, удельный расход метанола снижался. В настоящее время основные газовые месторождения Западной Сибири – Медвежье, Ямбургское, Вынгапуровское, Уренгойское, Комсомольское и др. – находятся на стадии падающей добычи. Для этой стадии характерно сильное снижение дебитов скважин, а также возрастание удельного количества выносимой скважинами пластовой воды. Снижение производительности скважин приводит к уменьшению температуры газа в конце шлейфа (за счет большего времени теплообмена газового потока с окружающей средой), вплоть до отрицательных по Цельсию значений в зимнее время года. Это означает появление нового технологического осложнения в системах внутрипромыслового сбора газа - льдообразования и ледяных пробок, и, как следствие, к увеличению удельного расхода ингибитора для их предупреждения [21].

В ходе эксплуатации Уренгойского месторождения с 1978 года удельный расход метанола для ингибирования сеноманских ГСС постепенно уменьшался и достиг минимума в 2005 году, но начиная с 2007 года, отмечается рост удельного расхода метанола, - к настоящему моменту минимальное значение удельного расхода превышено в несколько раз. Подобная картина наблюдается и на других газовых месторождениях Западной Сибири. Специалистами ООО «Газпром добыча Уренгой», ООО «Газпром добыча Ямбург» [15] и других

газодобывающих организаций Западной Сибири было установлено, что основная причина увеличивающегося удельного расхода метанола в сеноманских газосборных сетях связана в основном с предупреждением льдообразования в холодное время года.

В конце шлейфа температура газа зависит от ряда факторов: длины шлейфа, температуры газа на устьях скважин, способа его прокладки и качества теплоизоляции, времени года (имеет место ярко выраженный сезонный характер). Промысловые трубопроводы «куст скважин - УКПГ» в северных регионах имеют как надземную прокладку (Бованенковское ГКМ и Ямбургское НГКМ), так и подземную (Медвежье ГКМ, Уренгойское НГКМ и др.).

В случае надземной прокладки в зимний период эксплуатации газосборных коллекторов по отдельным шлейфам сеноманских залежей наблюдаются значительное снижение температуры газа из-за интенсивной теплоотдачи с поверхности трубопровода во внешнюю среду (температура газа в шлейфе может понижаться на пятнадцать и более градусов). Так, температура газа на устьях работающих скважин сеноманской залежи Ямбургского НГКМ составляет плюс 10-20 °С. Она меняется в зависимости от пластовой температуры и технологических рабочих дебитов скважин. Тогда как температура газа, поступающего на УКПГ, варьируется в диапазоне 0 - плюс 20 °С, а в холодные периоды на некоторых промысловых трубопроводах она может достигать и отрицательных по Цельсию значений [21] до минус 8 °С, а при очень низких температурах окружающего воздуха и большой силе ветра температура газа понижается вплоть до минус 25°С. На температурный режим шлейфов Ямбургского НГКМ существенно влияют ежесуточные колебания погодных условий. Термобарические условия показывают, что шлейфы надземной прокладки Ямбургского ГКМ в настоящее время могут работать как в гидратном, так в смешанном льдо-гидратном термобарическом режиме.

Если же прокладка шлейфов подземная, то влияние температуры окружающей среды на температуру газожидкостного потока вдоль трассы будет меньше, чем на открытых участках газопровода. Следует иметь в виду, что при пересечении промысловым трубопроводом рек и ручьев, оврагов отдельные участки шлейфов прокладываются надземно на свайных опорах. Наибольшие теплотери возникают именно на таких участках трассы шлейфа. Из-за недостаточных скоростей газожидкостного потока на завершающей стадии разработки на таких участках трассы также могут образовываться льдо- и гидратные отложения.

Один из возможных механизмов образования гидратной пробки из водной фазы на пониженном участке трассы шлейфа (воздушный переход через речку, шлейф плохо теплоизолирован) проиллюстрирован на рис.1.2 [21]. При резком снижении температуры окружающей среды в зимнее время года появляется возможность образования гидратов на

поверхности контакта водной фазы и газа, причем гидраты сносятся потоком газа в верхнюю точку застойной зоны, где и закрепляются на стенке трубопровода. При этом объем воды в застойной зоне уменьшается, и следующая порция гидрата закрепляется ниже предыдущей. Таким образом, вся вода застойной зоны может постепенно перейти в гидратное состояние, не вызывая при этом особых осложнений, за исключением невозможности пропуска жестких механических устройств для очистки полости [21]. В тоже время при подпитке застойной зоны водой, поступающей из предыдущей застойной зоны и/или при конденсации влаги из газа, рост гидратной пробки будет продолжаться. Поэтому гидратные отложения постепенно будут перекрывать сечение трубопровода, вплоть до образования сплошной гидратной пробки [38].

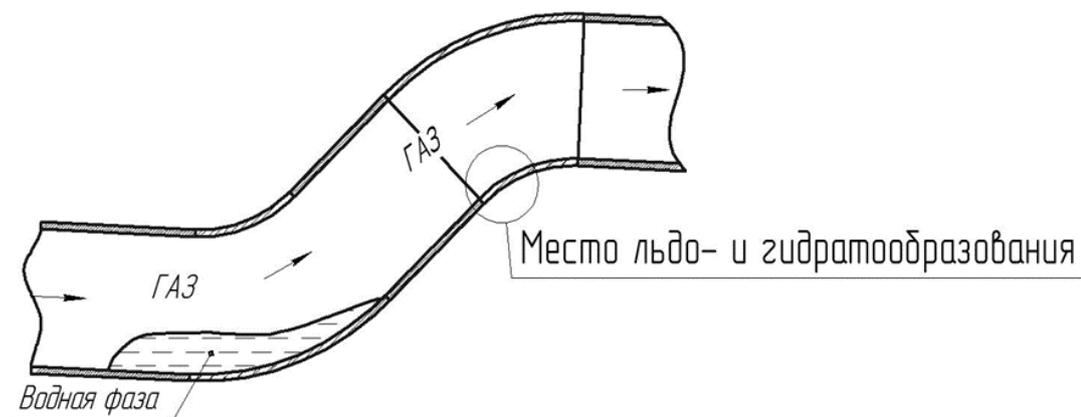


Рисунок 1.2 - Возможная схема формирования льдо-газогидратных отложений при наличии застойной зоны в трубопроводе

С целью более эффективной эксплуатации месторождений на стадии падающей добычи разработаны и практически используются различные методы удаления жидкости из ГСС и технические решения по ее реконструкции, детально описанные в обзоре [59]. Они направлены на снижение негативных факторов, связанных с накоплением жидкости. Одним из регламентных методов борьбы с накоплением жидкой фазы в шлейфах является метод «продувки газопровода»: проблемный шлейф закрывается на входе в УКПГ до набора статического давления, после чего полностью открывается, что приводит к временному повышению скорости потока и выносу части выпавшей жидкости из шлейфа. Продувки проводятся обычно в периоды повышений температуры воздуха окружающей среды.

Образование льда возможно из водной фазы, состоящей из смеси конденсационных, техногенных, а также пластовых вод. При этом даже в случае отсутствия притока пластовой воды к скважине, выносимая из скважины жидкость всегда содержит небольшое количество минеральных солей, что может быть связано с выносом остаточной воды из продуктивного горизонта. На поздней стадии разработки месторождений всегда наблюдается увеличение

выноса эксплуатационными скважинами пластовой воды. Для определения удельного количества выносимой пластовой воды в газовой и нефтяной промышленности используются различные методы, например, по данным о минерализации пробы на устье скважины или во входном сепараторе УКПГ; посредством анализа в пробах воды микроэлементов йода и брома; с помощью многофазных расходомеров и ряд других. Для целей нормирования расхода метанола (или других ингибиторов) для предупреждения льдо- или гидратообразования целесообразно также использовать «ингибиторный метод» оценки содержания водной фазы в продукции газовых скважин, предложенный и обоснованный в [18]. Данный метод состоит в определении концентрации ингибитора в водной фазе в конце шлейфа при задании нескольких удельных расходов ингибитора. Он должен оказаться вполне работоспособным именно на поздней стадии эксплуатации сеноманских залежей при значительном выносе скважинами пластовой воды.

Основным параметром, характеризующим накопление жидкости в трубопроводе, является критическая скорость газожидкостного потока, при которой в заданных термобарических условиях и геометрии трубопровода осуществляется переход от режима «выноса жидкости» к режиму ее «накопления» [50]. Под «режимом накопления» понимается режим, когда истинное содержание жидкости в трубопроводе во много раз превосходит расходное. Расчетными методами установлено, для условий сеноманских промыслов северных месторождений критическая скорость для различных шлейфов составляет от 2 до 7 м/с (в зависимости от диаметра и давления газа в них). Скорость движения жидкости по длине шлейфа может отличаться от скорости движения газа на несколько порядков, достигая минимальных значений на восходящих участках трассы шлейфа. Например, при скорости движения газа 0,5 м/с и ниже, скорость движения жидкости составляет всего несколько мм/с. Таким образом, снижение устьевого давления, расходов газа, увеличение выноса пластовой воды приводит к реализации режима накопления жидкости в газопроводе, при котором низкие скорости движения жидкости обуславливают возможность ее охлаждения при движении по трубопроводу, причем в наиболее холодный период года до температур ниже 0°C [21].

Анализ фактических режимов эксплуатации ГСС сеноманских залежей на поздней стадии разработки месторождений Уренгойского НГКМ в период с 2004 по 2015 гг. показывает, что происходит снижение устьевого давления (~0,2 МПа/год), а также постоянно увеличивается истинное содержание жидкости в ГСС. В результате снижения дебитов газа и скоростей газожидкостного потока, в газосборной системе УКПГ создаются условия для неполного выноса жидкости из полости трубопровода. При этом для протяженных газосборных шлейфов перепад

температуры газа вдоль шлейфа увеличивается, особенно в холодный период времени и составляет 10-12°C.

Можно сказать, что при эксплуатации систем внутрипромыслового сбора газа сеноманских залежей Западной Сибири появилось новое и достаточно серьезное технологическое осложнение – льдо- и льдогидратные отложения, с возможностью образования сплошных ледяных пробок. Для предупреждения льдообразования в ГСС настоящее время также используется метанол, но как показывает практический опыт, его удельный расход приходится существенно увеличивать, в частности, вследствие отсутствия методики, позволяющей учитывать одновременное образование и гидратов, и льда.

1.5 Особенности гидратообразования на месторождениях Восточной Сибири

Главной особенностью месторождений Восточной Сибири является высокая минерализация пластовых вод (до 350 г/л и выше (табл. 1.1), особенно это видно в сравнении с месторождениями Западной Сибири, где минерализация пластовых вод низкая и не превышает значений 20-30 г/л. Наиболее интересными объектами исследования данной территории являются Чаяндинское НГКМ и Ковыктинское ГКМ.

Таблица 1.1 – Модельные составы пластовых вод Чаяндинского НГКМ: Ботуобинского, Хамакинского и Талахского горизонтов и Ковыктинского ГКМ Парфеновского горизонта

Ион	Концентрация, г/л			
	Ботуобинский	Хамакинский	Талахский	Парфеновский
Na ⁺	41,97	34,96	10,00	35,75
K ⁺	8,17	15,93	23,69	4,15
Ca ²⁺	68,96	63,25	89,12	74,15
Mg ²⁺	8,36	32,83	12,66	9,73
Cl ⁻	218,53	276,03	231,52	216,10
Общая М, г/л	346	423	367	342
Плотность, г/см ³	1,243	1,275	1,262	1,238

Чаяндинское нефтегазоконденсатное месторождение (НГКМ) открыто в 1983 году в Ленском районе Республики Саха (Якутия) и в настоящее время является базовым при формировании Якутского центра газодобычи [56,71]. В разрезе Чаяндинского НГКМ выделяются три основных продуктивных горизонта в терригенных породах: Ботуобинский, Хамакинский и Талахский. При этом проницаемость пород Ботуобинского горизонта выше, чем остальных эксплуатационных объектов. Также начата разработка нефтяной оторочки Ботуобинского горизонта.

Основными особенностями продуктивных горизонтов Чаяндинского НГКМ, являющимися существенными при эксплуатации газоконденсатных скважин:

- аномально низкие пластовые давления и температуры (начальное пластовое давление не превышает 13,3 МПа, а температура варьируется в основном в диапазоне плюс 10 ... 12 °С);

- в составе пластового природного газа имеется гелий, повышенное содержание азота и достаточно низкий конденсатный фактор);

- высокая минерализация остаточной и пластовой воды (до 400 г/л, иногда и выше) с возможной галитизацией продуктивных горизонтов в некоторых зонах месторождения. При этом систематических сведений о распределении минерализации остаточных вод в продуктивных горизонтах по площади месторождения не получено;

- наличие многолетнемерзлых пород в разрезе (мощностью до 300 м и температурой до -3...-4 °С), геотермический градиент под подошвой ММП очень низкий и находится в диапазоне 0,6 ... 0,8 °С / 100 м (для сравнения: геотермальный градиент на месторождениях Западной Сибири составляет ~3 °С / 100 м). Это обуславливает необычный термобарический режим эксплуатационных скважин Чаяндинского месторождения.

- сложная разломная тектоника и относительно высокая вертикальная проницаемость пород, что повышает риски прорыва газа в нефтяные скважины при разработке нефтяных оторочек, а также не исключается появление пластовой воды в продукции газоконденсатных скважин при эксплуатации их на форсированных режимах.

В продукции скважин на текущий момент пластовая вода не фиксируется. Вынос углеводородного «тяжелого» конденсата может привести к образованию эмульсий при смешении с водометанольным раствором, требуется изучение данного вопроса, а также разработка предложений по разрушению стойких эмульсий.

Для Чаяндинского НГКМ прогнозируются риски гидратообразования в призабойной зоне пласта, особенно при повышенных дебитах эксплуатационных скважин (см. главу 4).

Основной продуктивный горизонт Ковыктинского газоконденсатного месторождения - Парфеновский, мощность многолетнемерзлых пород которого не превышает 40 м и носит прерывистый характер. Для месторождения характерны

- высокие пластовые давления, до 26 МПа;

- пластовые температуры, до плюс 56 °С;

- высокая минерализация остаточной и пластовой воды (около 350 г/л).

Аномальные термобарические условия и высокая минерализация пластовых вод месторождений Восточной Сибири приводят к низким значениям равновесного влагосодержания пластового газа. Например, для Чаяндинского НГКМ равновесное влагосодержание пластового

газа на начальный период разработки составляет 90 - 120 г/1000 м³, для газа Ковыктинского ГКМ 600 - 630 г/1000 м³, что соответственно в несколько раз ниже влагосодержания пластового газа сеноманских и валанжинских залежей Западной Сибири.

Аномальные термобарические условия месторождений Восточной Сибири могут способствовать появлению гидратов уже в стволах скважин, также требуется детальное изучение возможности гидратообразования в ПЗП пласта, с учетом состава пластового газа и минерализацией пластовых вод. На начальном этапе эксплуатации скважин месторождений вынос пластовой воды согласно технологической схеме разработки отсутствует. В ходе эксплуатации, согласно проектам разработки, количество выносимой воды будет увеличиваться с каждым годом. Необходимо учесть данные сценарии при определении расхода ингибитора гидратообразования для месторождений Восточной Сибири.

По причине высокой минерализации пластовых вод месторождений Восточной Сибири следует рассмотреть возможность применения их в качестве ингибитора гидратообразования (индивидуально или совместно с метанолом). Не исключен и сценарий, при котором выносимая пластовая вода будет обеспечивать режим «самоингибирования» скважин.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1 И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

Приведён анализ современных методов 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 как ингибиторов-электролитов, так и смесевых композиций (например, метанол + минерализованная пластовая вода) для предупреждения гидратообразования, что обусловлено особенностями газоконденсатных 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.

По результатам проведенного выше анализа могут быть сформулированы задачи диссертационного исследования с учетом специфики эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений Западной и Восточной Сибири:

1. Необходимо исследовать кинетику образования гидратов метана в растворах электролитов и этиленгликоля различных концентраций. Для этого требуется разработать методику проведения кинетических исследований стадии роста гидратов в растворах ингибиторов на экспериментальной установке высокого давления и провести обработку данных кинетических экспериментов.

2. Провести лабораторные исследования по изучению образования эмульсии в системе «углеводородный конденсат – ингибитор гидратообразования». Особенно актуален данный вопрос для месторождений с нефтяной оторочкой, таких как Чаяндинское НГКМ.

3. Требуется проанализировать процессы гидратообразования в ПЗП и НКТ скважин с учетом особенностей месторождений Восточной Сибири с низкой пластовой температурой (на примерах Чаяндинского и Ковыктинского месторождений).

4. Предложить методику и рассчитать удельный расход ингибитора для предупреждения образования льдо – и льдогидратных отложений в системах внутрипромыслового сбора газа на месторождениях Западной Сибири

5. Особое значение имеет необходимость проведения уточнения расчетно-методических основ использования смесевых ингибиторов гидратообразования (композиций метанол + растворы электролитов) в скважинах и системах сбора газа. Имеется ввиду разработка инженерных методов расчета сдвига кривой гидратообразования, влагосодержания и метанолосодержания природного газа в зависимости от концентраций компонентов ингибитора в водном растворе, а также разработка алгоритма расчета удельного расхода смесевых ингибиторов на базе соотношений материального баланса по воде, метанолу и солевому ингибитору.

6. С учетом специфики месторождений Восточной Сибири требуется разработать адресные рекомендации по технологическим расчетам ингибиторов и совершенствованию технологии предупреждения гидратообразования в системах добычи газа.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНГИБИТОРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

Основным методом предупреждения образования газовых гидратов на месторождениях, является использование ингибиторов. Традиционно применяется метанол - высоколетучее химическое соединение, пары которого уносятся вместе с газовой фазой, тем самым увеличивая технологические потери ингибитора, и этиленгликоль – малолетучий реагент, и пока что он нашел ограниченное применение в отечественных условиях (на Киринском и Лунском месторождениях). Опыт эксплуатации свидетельствует о возникновении технологических осложнений, связанных с постепенным засолением этиленгликоля и выпадением органических и неорганических осадков в теплообменном оборудовании и на установке регенерации (возникает необходимость в строительстве установки обессоливания и оптимизации работы установки регенерации).

Перспективными ингибиторами гидратообразования на Восточных месторождениях могут стать концентрированные растворы электролитов. Их преимущество по сравнению с метанолом не только отсутствие технологических потерь с газовой фазой при сохранении возможности регенерации отработанных растворов, но и более высокая надежность в случаях недостаточной подачи или перерывов в подаче ингибитора.

Прежде чем использовать внедрять новый состав в качестве ингибитора гидратообразования необходимо проведение специальных лабораторных исследований с целью определения рабочих параметров образца ингибитора. Под рабочими параметрами подразумевается термодинамическая область применимости ингибитора, а также установление влияния образца ингибитора на скорость процесса гидратообразования. Экспериментальные данные по скорости процесса образования гидратов могут использоваться при проведении газодинамических исследований скважин и анализе рисков образования газогидратных пробок. Помимо этого, рекомендуемый состав ингибитора не должен образовывать устойчивой эмульсии с углеводородным конденсатом.

2.1 Кинетические экспериментальные исследования ингибиторов гидратообразования

При образовании гидрата можно выделить (как и при процессе кристаллизации) три стадии: нуклеацию, стадию отдельного роста гидратных частиц и стадию агломерации.

Нуклеацию, происходящую в объеме жидкости, называют гомогенной. Когда существует поверхность раздела, как у частиц в суспензии, или пристеночная поверхность, или даже между двумя фазами, появляется дополнительный гетерогенный механизм нуклеации в связи с

понижением энергии Гиббса устойчивых кластеров кристаллизации новой фазы. Временной интервал между созданием пересыщения и формирования первых, способных к дальнейшему росту кластеров, называется временем зарождения или временем индукции (нуклеации).

Важным вопросом в моделировании процесса нуклеации гидратов и последующей стадии роста является корректное определение движущей силы процесса. Существует три разных схемы определения движущей силы. Движущая сила с точки зрения разности химических потенциалов для воды [100], другая - основанная на разнице летучести газа и равновесной летучести [94]. Третья схема - движущая сила как разница между рабочей и равновесной температурами образования гидратов, т.е. степень переохлаждения системы [83,96]. Слоан [90] продемонстрировал, что эти три формы соответствуют общей движущей силе выраженной изменением свободной энергии Гиббса системы. После стадии роста следует стадия агломерации частиц газового гидрата.

С практической точки зрения актуальным вопросом представляется экспериментальное изучение процесса гидратообразования в растворах термодинамических ингибиторов на стадии роста гидратов, поскольку процесс нуклеации не очень интересен для рассматриваемого случая (стадия нуклеации интересна прежде всего для кинетических ингибиторов).

2.1.1 Экспериментальная установка и методика проведения экспериментов

Экспериментальная установка для изучения кинетики образования газовых гидратов представлена на рисунке 2.1 и состоит из следующих основных узлов:

1. камера с рубашкой высокого давления Sonar;
2. системы регулирования впуска-выпуска гидратообразующего газа и поддержания давления;
3. системы регулирования температуры процесса (термостатирующее устройство);
4. системы управления и регистрация данных.

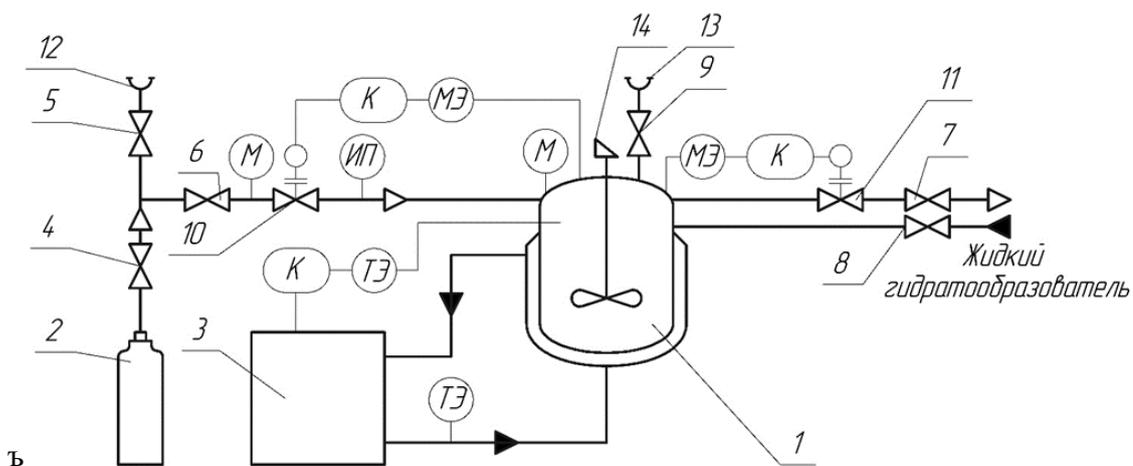


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки по изучению кинетики гидратообразования

1 – гидратная камера высокого давления с рубашкой ; 2 – баллон с газом; 3 - термостат; 4-9 – запорные вентили; 10,11 – регулятор-измеритель давления; 12, 13 – выходы в атмосферу; 14 – привод мешалки; М – манометр аналоговый; МЭ – манометр электронный; ТЭ – термометр сопротивления; К – контроллер; ИП – измеритель потока.

Гидратная камера высокого давления, выполнена из нержавеющей стали марки AISI 316L. Смотровое окошко проходит по всей высоте емкости толщиной 10 мм выполнено из двойного стекла. Имеется возможность подсветки смотрового окна. Внутренний диаметр емкости 60 мм. Высота камеры около 600 мм. Снаружи размещены штуцера для подачи и слива теплоносителя. Крышка камеры крепится при помощи кулачкового зажима (система «быстрый замок»). Клапана и подключения, расположенные на крышке: датчик температуры Pt 100, сквозное отверстие, оборудованное клапаном для сброса давления, подсветка смотрового окна, пружинный предохранительный клапан, основные параметры гидратной камеры приведены в Приложении А.

Система регулирования давления предназначена для поддержания заданных условий в ходе проведения экспериментов по синтезу или разложению газовых гидратов. Основным элементом системы управления является «регулятор/измеритель потока» производства Bronkhorst High-Tech BV. Система представляет собой совокупность управляемых контроллером электромагнитных клапанов, обеспечивающих высокую точность регулирования давления за счёт подачи газа. «Регулятор/измеритель потока» состоит из двух основных частей – элемента измерения и элемента регулирования. Элемент измерения с высокой точностью измеряет поток (массовый расход, мл/мин). Электромагнитный клапан обеспечивает плавное и быстрое его регулирование. Регулирование поддержания давления в процессе образования газового гидрата осуществляется следующим образом. Измеритель давления посылает сигнал на контроллер ORDINO 2, который по ПИД-закону преобразует его в установку для регулятора расхода газа через электромагнитный клапан. Регулятор расхода газа получает задание поддерживать расход на уровне, который определяет контроллер. Регулятор начинает поддерживать заданный расход и одновременно фиксируя реальный расход на компьютере. Таким образом, поддерживается давление, падающее в результате образования гидрата и при помощи измерительного элемента, записывается поток газа, необходимый для этого. В стационарном случае он и равен скорости связывания газа в гидрат.

Регулирование температуры в камере осуществляется охлаждающим и нагревающим термостатом-циркулятором Huber Unistat 510 w.

Управление процессами в камере осуществляется контроллерной системой Ordino и специализированной компьютерной программой, которые обеспечивают:

- создание температурных программ;
- включение/отключение термостата;
- измерение температуры и давления в реальном времени;
- регулировку и контроль давления в ёмкости камеры;
- установку и измерение скорости перемешивания;
- сигнализацию;
- регулировку и контроль расхода газа при помощи электромагнитных клапанов газовой линии;
- создание и загрузку программ управления;
- запись и хранение данных;
- создание отчётов, для последующей обработки полученных данных.

На установке по изучению газовых гидратов проведено экспериментальное исследование кинетики образования гидрата метана. Методика проведения экспериментов состоит в следующем. Гидратная камера заполняется ~100 мл дистиллированной воды, после чего камера термостатируется до температуры проведения испытания. Создается давление в камере на ~0,05 - 0,1 МПа ниже расчетного равновесного давления образования гидрата метана при рассматриваемой температуре эксперимента [64]. Среда внутри камеры энергично перемешивается в течение нескольких часов (в процессе перемешивания несколько раз проводят процесс продувки, т.е. замены газовой фазы с целью полного удаления воздуха из среды проведения реакции). Вода считается насыщенной газом, когда уже не наблюдается изменения давления. Период насыщения в зависимости от температуры проведения экспериментов может варьироваться от нескольких часов до суток. Далее системой напуска газа задается необходимое давление газа-гидратообразователя, при постоянном перемешивании, и начинается собственно эксперимент, при котором замеряется расход поступающего в камеру газа при поддержании давления в камере. Эксперимент выполняется до тех пор, пока ~30% воды не прореагирует, при этом в гидрат свяжется примерно 6 дм³ газа (в пересчете на нормальные условия - 20 °С, P = 0,1 МПа). В этот момент эксперимент прекращается и магнитный клапан закрывается.

Эксперименты гидратообразования проведены также для минерализованной воды. Изначально в качестве электролита был использован хлорид натрия, как основной компонент минерализованных пластовых вод [88]. Минерализация модельной воды была взята в диапазоне от 20 до 150 г/л.

Для определения скорости работы мешалки, необходимо определить минимальное число оборотов привода, в котором скорость гидратообразования определяется не массообменом между газом и водой, а собственно кинетикой [7] процесса гидратообразования.

С этой целью были проведены предварительные эксперименты. Они заключались в снятии кинетических кривых по методике, предложенной выше, в условиях наибольшей температуры эксперимента при разных значениях оборотов мешалки. Результаты эксперимента в графическом виде представлены на рисунке 2.2.

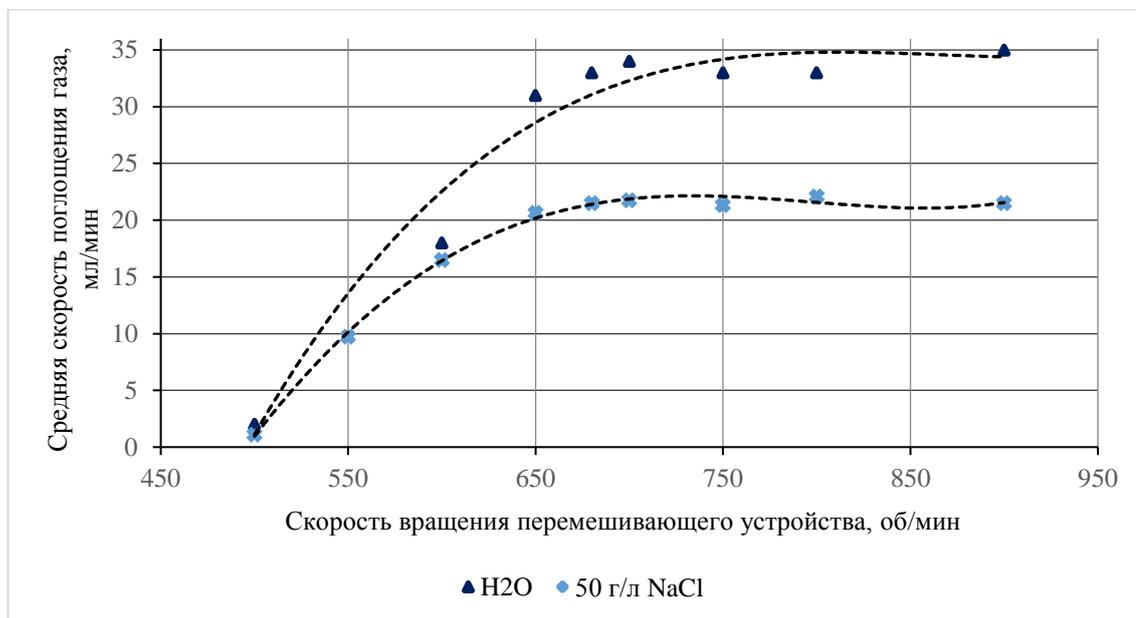


Рисунок 2.2 – Зависимость скорости поглощения метана от скорости оборотов мешалки

Мы можем сделать вывод о том, что при числе оборотов мешалки более 650 лимитирующая стадия процесса - это кинетика процесса гидратообразования. Поэтому были проведены газогидратные исследования на экспериментальной установке как в чистой воде, так и в минерализованной воде при скорости перемешивания 700 об/мин. Таким образом, рисунок 2.2 рассматривается как обоснование выбора скорости мешалки для проведения исследований [4].

Так как в подавляющем большинстве сложных реакций кажущаяся энергия активации положительна (т.е. скорость реакции увеличивается с повышением температуры), сделаем допущение, что при максимальной температуре проведения экспериментов скорость реакции максимальна. Это означает, что если процесс при данной температуре лимитируется скоростью химической реакции, то с понижением температуры кинетическая область не изменится на диффузионную, таким образом скорость перемешивания реакционной смеси выбрана корректно.

В процессе гидратообразования проводилась фото/видеосъемка среды в камере в падающем свете с одновременным выводом изображения с видеискателя камеры на компьютер. Фотографическое изображение камеры начала процесса показано на рисунке 2.3. Начиная с этого момента запускается программа записи и от этого же момента ведется обработка всех экспериментальных кривых.



Рисунок 2.3 – Фотография среды в гидратной камере в момент начала гидратообразования

Изображения среды в камере и после сброса давления и вскрытия ячейки после окончания процесса показаны на рисунках 2.4 (а) и (б), соответственно.

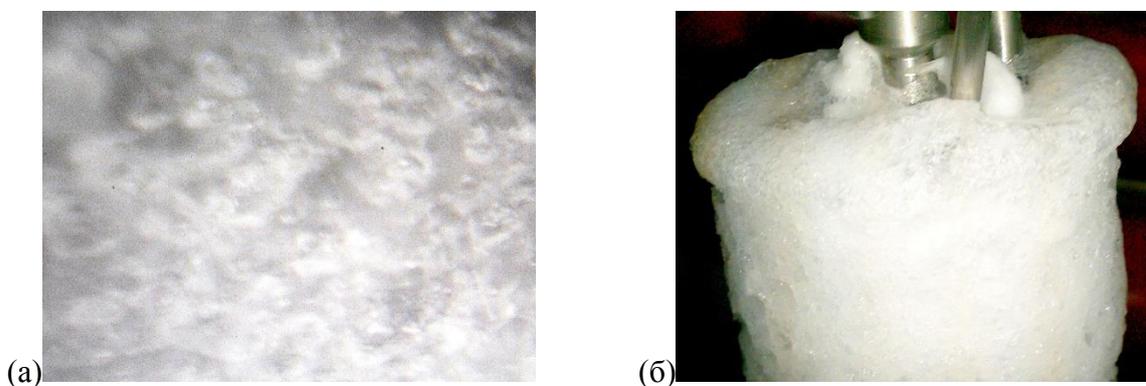


Рисунок 2.4 – Фотография гидратной эмульсии (а) и конгломерата газового гидрата на перемешивающем устройстве (б)

2.1.2 Результаты экспериментов по кинетике процесса гидратообразования и их математическая обработка в чистой воде

Температурные условия проведения эксперимента определены в диапазоне от 274,15 К до 285,15 К, т.е. области температур, входящих в интервал пластовых температур низкотемпературных месторождений и характерных температур газа в шлейфах. Давление газа метана варьировалось от 7,0 до 14,0 МПа [52]. Термодинамические условия проведения экспериментов (температура, давление и фугитивность газа) представлены в таблице 2.1. Летучесть (фугитивность) газа рассчитывалась по модифицированному кубическому уравнению состояния, предложенному в [19].

Таблица 2.1 - Термобарические условия проведения экспериментов в дистиллированной воде

Давление, МПа	Температура, К				
	274,15	277,15	281,15	283,15	285,15
P ₁	10,00	10,00	11,00	13,00	14,00
P ₂	8,50	8,50	10,50	12,00	13,00
P ₃	7,00	8,00	10,00	11,00	12,00

В результате проведения экспериментов при различных термобарических условиях получены кинетические кривые, изображенные на рисунках 2.5 - 2.9, отражающие количество связанного метана в процессе гидратообразования с течением времени. Во время эксперимента регистрировалась скорость подачи гидратообразующего газа с периодичностью 5 секунд. Кинетические кривые были получены в результате интегрирования скорости подачи газа по времени с интервалом интегрирования также равным 5 секундам. Программное интегрирование проводилось методом трапеций.

При анализе экспериментальных кривых гидратообразования можно выделить два характерных участка прохождения реакции [28, 44]:

1. Начальный участок соответствующий стадия нуклеации гидрата;
2. Срединный участок соответствующий стадия роста кристаллов гидрата.

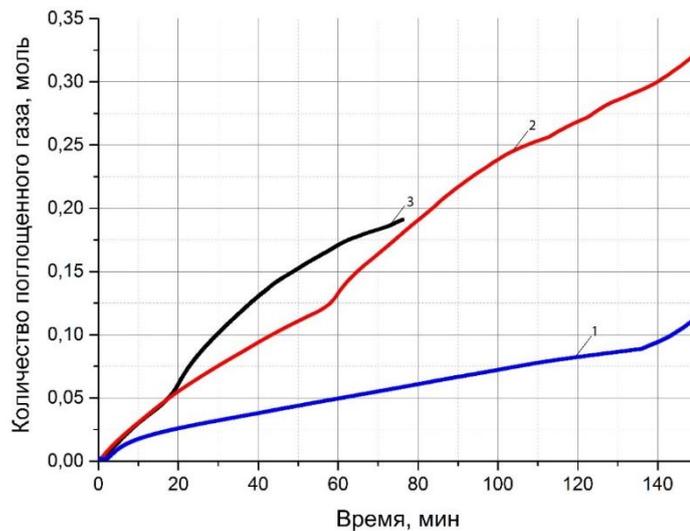


Рисунок 2.5 – Кинетические кривые гидратообразования при температуре 274,15К

1 – P=7,0 МПа; 2 – P=8,5 МПа; 3 – P=10,0 МПа

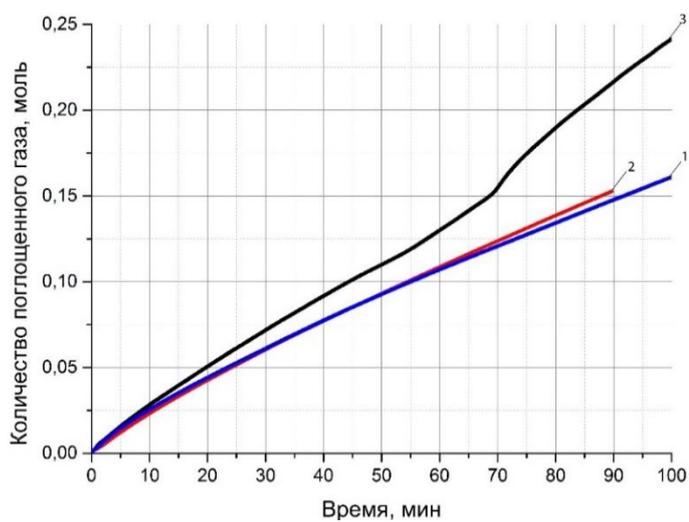


Рисунок 2.6 – Кинетические кривые гидратообразования при температуре 277,15К

1 – P=8,0 МПа; 2 – P=8,5 МПа; 3 – P=10,0 МПа

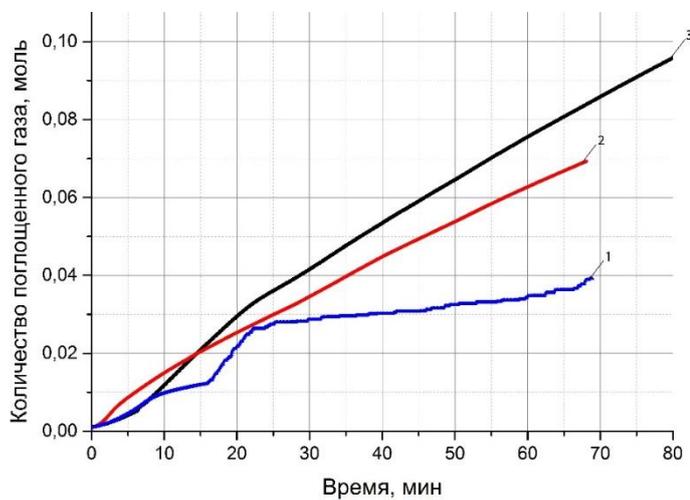


Рисунок 2.7 – Кинетические кривые гидратообразования при температуре 281,15К

1 – P=10,0 МПа; 2 – P=10,5 МПа; 3 – P=11,0 МПа

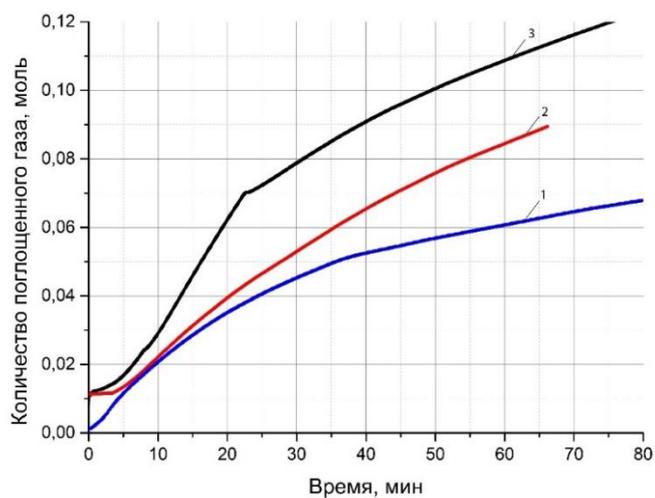


Рисунок 2.8 – Кинетические кривые гидратообразования при температуре 283,15К

1 – P=11,0 МПа; 2 – P=12,0 МПа; 3 – P=13,0 МПа

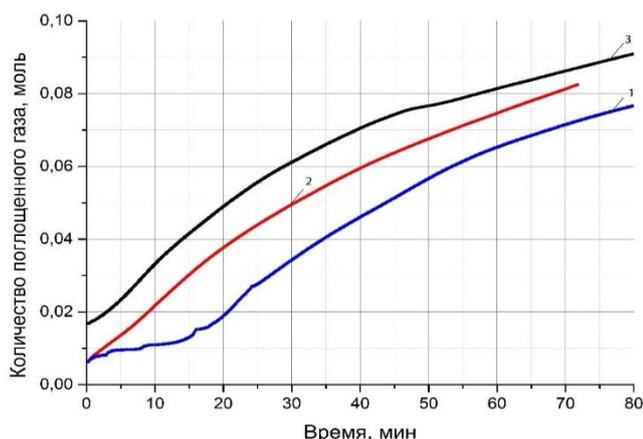


Рисунок 2.9 – Кинетические кривые гидратообразования при температуре 285,15К

1 – P=12,0 МПа; 2 – P=13,0 МПа; 3 – P=14,0 МПа

Два участка на кинетических кривых соответствуют: начальный - периоду нуклеации и срединный - периоду роста кристаллов гидрата. Ввиду слабой выраженности периода нуклеации гидратообразования и стохастичности этого процесса проводилось моделирование стадии роста гидратов. Для обработки эксперимента необходимо описать срединный прямолинейный участок. По достижении критического количества кристаллов газового гидрата, увеличивается влияние агломерации, поэтому возникает отклонение от прямолинейности на конечном участке полученных зависимостей. При проведении регрессии необходимо нивелировать влияние данного фактора с помощью более четкого описания области моделирования. Описание проводилось с помощью регрессионного анализа по линейной модели. Данные параметров регрессии экспериментальных кривых представлены в таблицах 1-5 Приложения Б. Критерием оценки степени описания является стандартная ошибка и коэффициент рассогласования Пирсона, отражающий среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от кривой, описывающей их.

Для определения движущей силы необходимо наличие значений летучестей гидратообразующего газа для соответствующих условий. Летучесть является функцией температуры и давления. Необходимые для обработки значения представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Значения летучестей газа в условиях экспериментов

$f_{\text{равн}}$, МПа	Т, К	f , МПа									
		P=14,0	P=13,0	P=12,0	P=11,0	P=10,5	P=10,0	P=9,0	P=8,5	P=8,0	P=7,0
2,767	274,15						7,970		6,997		5,956
3,570	277,15						8,046	7,391	7,053	6,708	
5,111	281,15				8,791	8,282	8,143				
6,166	283,15		10,101	9,483	8,846						
7,479	285,15	10,784	10,172	9,545							

Экспериментальные данные по кинетике образования гидрата при использовании дистиллированной воды обрабатывались с помощью кинетической модели вида:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_P = K * a_{H_2O}^v * \left(\frac{f-f_{равн}}{f_{равн}}\right)^x \quad (2.1)$$

где v, x – порядок реакции (показатель степени) для воды и метана соответственно;

K – константа скорости реакции, a_{H_2O} – активность воды;

f – экспериментальная летучесть газа-гидратообразователя;

$f_{равн}$ – равновесная летучесть газа-гидратообразователя;

n – количество газа, моль;

t – время, мин.

Учет концентрации соли в воде проводится через безразмерный параметр активности воды, чтобы иметь возможность переносить получаемые на другие солевые растворы (см. ниже).

Уравнение (2.1) учитывает, как превышение давления газа над равновесным, так и влияние изменения активности воды в водных растворах солей различных концентраций.

Учитывая неизменность концентрации воды по ходу реакции при гидратообразовании в дистиллированной воде, при обработке экспериментальных данных можно упростить данную модель, включив $a_{H_2O}^v$ в состав эффективной константы равновесия:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_P = K_{эф} * \left(\frac{f-f_{равн}}{f_{равн}}\right)^x \quad (2.2)$$

Для определения основных параметров модели $K_{эф}$ и x необходимо продифференцировать $n = f(t)$ по времени t что даст скорость реакции $\left(\frac{dn}{dt}\right)_P = r$ для каждого значения давлений и температур. Полученные результаты скорости процесса гидратообразования для всех термобарических условий эксперимента представлены в таблицах 1-5 Приложения Б в виде параметра b .

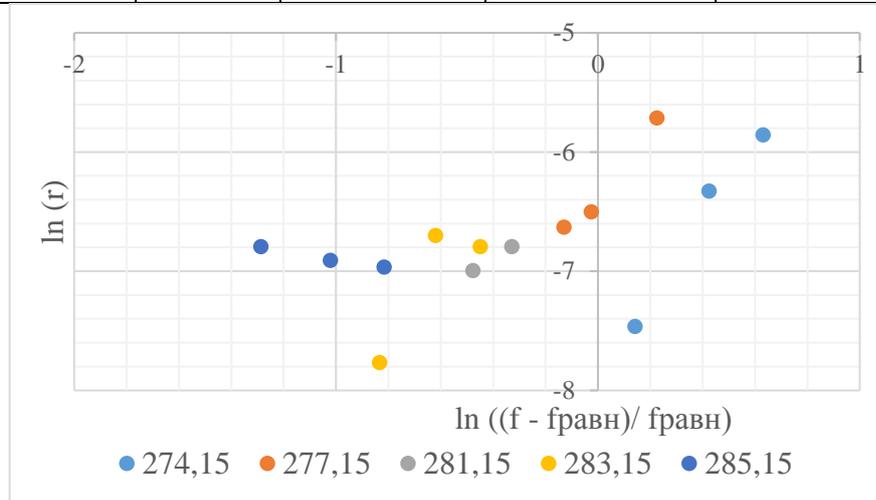
После логарифмирования уравнения (2.2):

$$\ln(r) = \ln(K_{эф}) + x * \ln\left(\frac{f-f_{равн}}{f_{равн}}\right) \quad (2.3)$$

Для определения параметров модели, построена зависимость $\ln(r) = g\left(\ln\left(\frac{f-f_{равн}}{f_{равн}}\right)\right)$ и по тангенсу угла наклона определен порядок реакции по метану x , а по ординате прямой при значении абсциссы равной 0, $\ln(K_{эф})$. Значения необходимые для построения графика представлены в таблице 2.3. Графики зависимостей $\ln(r) = g\left(\ln\left(\frac{f-f_{равн}}{f_{равн}}\right)\right)$ для различных температур представлены на рисунке 2.10.

Таблица 2.3 – Параметры $\ln(r)$ и $\ln(f/f_{\text{равн}})$ при различных температурах

Т, К	Р, МПа	f, МПа	$f_{\text{равн}}$, МПа	r, МОЛЬ/МИН	$\ln\left(\frac{f - f_{\text{равн}}}{f_{\text{равн}}}\right)$	$\ln(r)$
274,15	10	7,970	2,76708	0,0029	0,631427394	-5,857
	8,5	6,997		0,0018	0,424390468	-6,326
	7	5,956		0,0006	0,141889689	-7,462
277,15	10	8,046	3,57045	0,0033	0,225937611	-5,714
	8,5	7,053		0,0015	-0,024926854	-6,502
	8	6,708		0,0013	-0,129249398	-6,630
281,15	11	8,791	5,11063	0,0011	-0,328309394	-6,794
	10,5	8,282		0,0009	-0,477159013	-6,994
	10	8,143		0,0002	-0,521978192	-8,603
283,15	13	10,101	6,16587	0,0011	-0,449085328	-6,794
	12	9,483		0,0012	-0,619929295	-6,701
	11	8,846		0,0004	-0,833163945	-7,767
285,15	14	10,784	7,47872	0,0009	-0,816540465	-6,965
	13	10,172		0,0010	-1,021301873	-6,908
	12	9,545		0,0011	-1,286311765	-6,794

Рисунок 2.10 – Зависимость $\ln(r) = g\left(\ln\left(\frac{f - f_{\text{равн}}}{f_{\text{равн}}}\right)\right)$ при различных температурах

Параметры кривых: тангенс угла наклона, равный порядку реакции по газу и ордината прямой при значении абсциссы равной 0, т.е. $\ln(K_{\text{эф}})$, представлены в таблице 2.4:

Таблица 2.4 – Параметры зависимостей $\ln(r) = g(\ln(f/f_{\text{равн}}))$

Т, К	x	$\ln(K_{\text{эф}})$	Кэф, моль/мин
274,15	3,3223	-7,8747	0,000380243
277,15	2,6823	-6,3462	0,001753397
281,15	7,3328	-4,219	0,014713351
283,15	2,6337	-5,4174	0,004438672
285,15	-0,3672	-7,2714	0,000695138

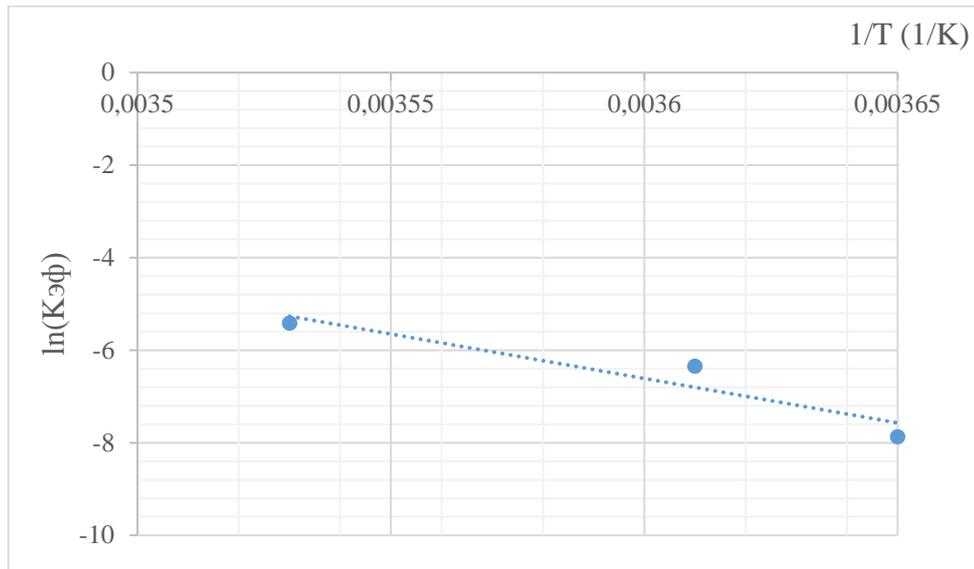
По значениям порядков реакции, представленных в таблице 2.4, можно сделать предварительный вывод, о том, что следует исключить дефектные точки при 281,15 и 285,15 К. Дальнейшие расчеты проводились без учета данных значений. Найдем среднее значение порядка скорости реакции гидратообразования по разнице летучестей в условиях эксперимента и равновесной летучести метана:

$$X = (3,3223 + 2,6823 + 2,6337) / 3 = 2,8794 \quad (2.4)$$

Константа данной химической реакции имеет зависимость от температуры по уравнению Аррениуса, поэтому для того, чтобы получить константу K_0 (предэкспоненциальный множитель) и энергию активации E_a , построена зависимость $\ln(K) = f(T^{-1})$. Данные для построения зависимости представлены в таблице 2.5, а график функции и его регрессия на рисунке 2.11.

Таблица 2.5 – Значения $\ln K_{\text{эф}}$ и соответствующие им T^{-1}

Т, К	T^{-1}, K^{-1}	$\ln(K_{\text{эф}})$
274,15	0,00365	-7,8747
277,15	0,00361	-6,3462
283,15	0,00353	-5,4174

Рисунок 2.11 – Температурная зависимость $\ln(K) = f(T^{-1})$ Таблица 2.6 – Параметры регрессионной зависимости $\ln(K) = a + b * T^{-1}$

Параметр	Значение
a	62,55
b	-19211

В данном случае тангенс угла наклона полученной прямой является $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$, а ордината прямой при значении абсциссы равной 0 – $\ln(K_0)$. Отсюда энергия активации реакции $E_a = 159,7$ кДж/моль и $K_0 = 1,5 \cdot 10^{27}$ моль/мин.

Таким образом, кинетическая модель в условиях проведения экспериментов с дистиллированной водой выглядит следующим образом:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_p = 1,5 * 10^{27} * \exp\left[-\frac{1,6*10^5}{RT}\right] a_{H_2O}^v * \left(\frac{f-f_{равн}}{f_{равн}}\right)^3 \quad (2.5)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль;

T – температура в К;

f – летучесть газа-гидратообразователя, МПа;

$f_{равн}$ – равновесная летучесть газа-гидратообразователя при данной температуре;

n – количество газа, моль;

a_{H_2O} – активность воды;

t – время, мин.

В эту формулу входит активность воды, которая равна единице для дистиллированной воды (незначительное отличие от единицы обусловлено растворимостью газа в воде), но может меняться в определенных пределах (от 1 до 0,65) в минерализованных водных растворах. Для определения порядка реакции по активности воды проведем эксперименты по изучению процесса гидратообразования в минерализованных растворах.

2.1.3 Результаты экспериментов по кинетике процесса гидратообразования и их математическая обработка в растворе хлорида натрия

Для определения порядка реакции гидратообразования по активности воды (учитывающей минерализацию раствора) были проведены эксперименты в минерализованной воде. Определялись начальные скорости процесса гидратообразования на стадии роста гидратов при одинаковом значении параметра $\frac{f-f_{\text{равн}}}{f_{\text{равн}}} = 1,2$ (отношении летучести газа к его равновесной летучести) и постоянной температуре, равной 274,15 К, при варьировании начальной минерализации раствора в диапазоне от 0 до 150 г/л (в качестве солевой добавки использовался NaCl) [53]. Параметры проведенных экспериментов были приведены выше в таблице 2.7. Результаты экспериментов представлены на рисунке 2.12. Описание экспериментальных данных проводилась с помощью линейной регрессии. Параметры регрессионных прямых представлены в таблице 6 Приложения Б.

Таблица 2.7 – Термобарические условия проведения экспериментов с использованием хлорида натрия при 1 °С

Параметры	Минерализация, г/л					
	0	20	50	80	100	150
	Минерализация, моль солей/моль р-ра					
	0,0000	0,0063	0,0155	0,0246	0,0310	0,0460
$P_{\text{равн.}}$, МПа	2,965	3,066	3,434	3,910	4,333	5,718
$f_{\text{равн.}}$, МПа	2,767	2,858	3,170	3,570	3,918	5,008
f , МПа	6,065	6,265	6,947	7,825	8,587	10,977
P , МПа	7,15	7,41	8,43	9,79	12,40	15,22

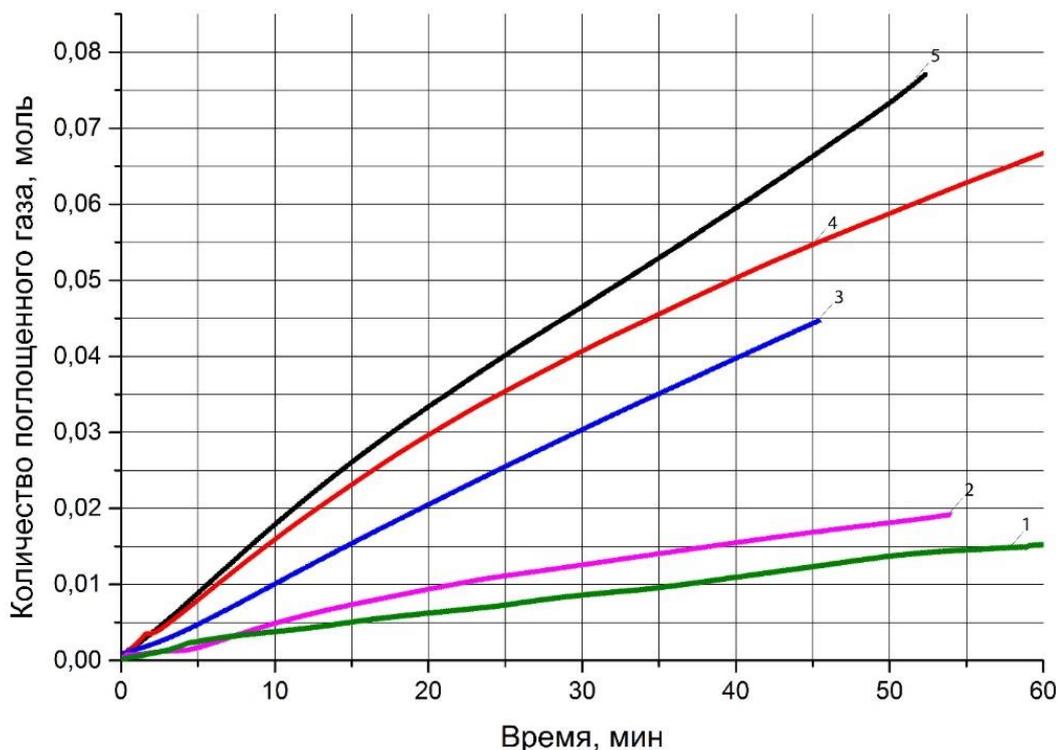


Рисунок 2.12 – Кинетические кривые гидратообразования

в минерализованном растворе при одинаковом значении параметра $\frac{f-f_{\text{равн}}}{f_{\text{равн}}} = 1,2$

5 – $P=7,15$ МПа в дистиллированной воде; 4 – $P=7,41$ МПа и $C=20$ г/л; 3 – $P=8,43$ МПа и $C=50$ г/л; 2 – $P=12,40$ МПа и $C=100$ г/л; 1 – $P=14,70$ МПа и $C=150$ г/л;

Исходная кинетическая модель в логарифмическом виде:

$$\ln \left(\frac{dn}{dt} \right)^0 = \ln const + n * \ln a_{H_2O}^0 \quad (2.6)$$

Для определения порядка n при активности воды в начальной точке построена зависимость $\ln \left(\frac{dn}{dt} \right)^0 = g(n * \ln a_{H_2O}^0)$, тангенс угла получившейся прямой, которая отображена на рисунке 2.13, является степенью активности в уравнении 2.5. Параметры, необходимые для построения зависимости, а так же параметры линеаризованной функции, представлены в таблицах 2.8 и 2.9, соответственно.

Активность воды зависит от мольной доли воды согласно эмпирической формулы, полученное по экспериментальным данным из [55]:

$$a_{H_2O} = 16,582785 * x_{H_2O}^3 - 55,6231913 * x_{H_2O}^2 + 63,230758 * x_{H_2O} - 23,1907705 \quad (2.7)$$

Таблица 2.8 – Начальные параметры эксперимента

$X_{\text{мин}}$, МОЛ.ДОЛ.	$X_{\text{H}_2\text{O}}^0$, МОЛ.ДОЛ.	$a_{\text{H}_2\text{O}}^0$	$\ln a_{\text{H}_2\text{O}}^0$	$(dn/dt)^0$, МОЛЬ/МИН	$\ln(dn/dt)^0$
0	1	1,000	0,000	0,0013	-6,64539
0,0063	0,9937	0,988	-0,012	0,000991	-6,9168
0,0155	0,9845	0,971	-0,029	0,000862	-7,05626
0,0310	0,969	0,940	-0,062	0,000686	-7,28463
0,0460	0,954	0,906	-0,099	0,000654	-7,3324

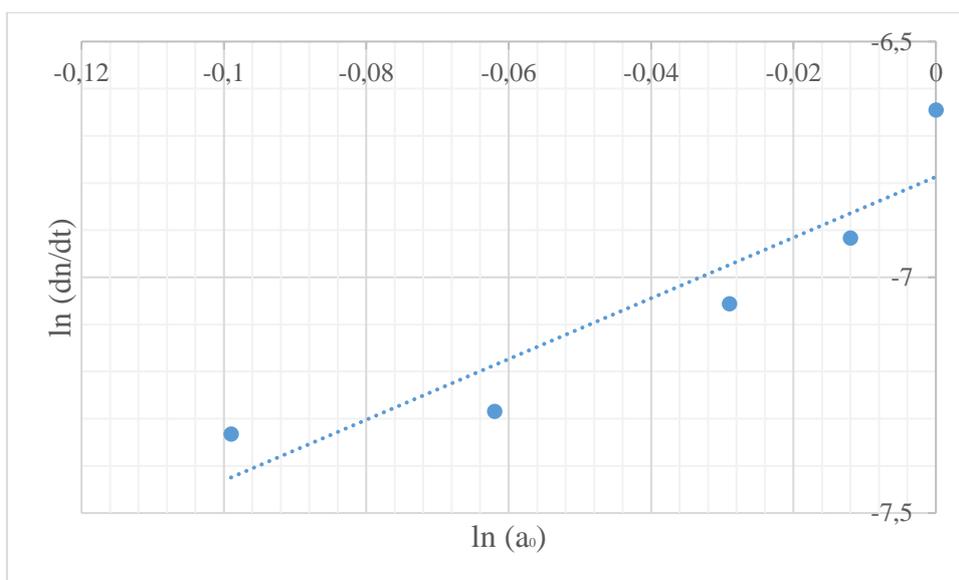


Рисунок 2.13 – Зависимость логарифма начальной скорости реакции от логарифма начальной активности воды

Таблица 2.9– Параметры регрессионной кривой зависимости $\ln K = a + b \cdot T^{-1}$

Параметр	Значение
a	-6,8
b	6,4

В данном случае тангенс угла наклона полученной прямой является порядком по активности воды и равен 6,4.

Таким образом, с учетом проведенных экспериментов по гидратообразованию в минерализованной воде получена окончательная кинетическая зависимость процесса гидратообразования [88]:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_p = 3,5 * 10^{35} * \exp\left[-\frac{2, * 10^5}{RT}\right] a_{\text{H}_2\text{O}}^{6,4} * \left(\frac{f - f_{\text{равн}}}{f_{\text{равн}}}\right)^3, \quad (2.8)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль;

T – температура в К;

f – летучесть газа-гидратообразователя, МПа;

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

n – количество газа, моль;

t – время, мин.

a_{H_2O} – активность воды в минерализованном растворе.

Уравнение (2.8) учитывает, как зависит скорость процесса гидратообразования от летучести гидратообразующего газа, так и от активности воды в гидратообразующем растворе.

За движущую силу в данной кинетической модели принято отношение $\frac{f-f_{\text{равн}}}{f_{\text{равн}}}$, которое показывает, на сколько летучесть газа над водой превышает условия гидратообразования при данной температуре. Степень 3 при этом множителе позволяет сделать вывод, о том, что при понижении давления в системе, скорость гидратообразования резко снизится. По данной модели, скорость гидратообразования зависит также и от активности воды в процессе гидратообразования в степени 6.4. Столь высокое значение степени объясняется сильным влиянием данного члена на скорость процесса, даже при слабом изменении самой активности воды, т.е. при повышении минерализации раствора, активность воды становится отличной от единицы (понижается), что сильно понижает скорость процесса.

Соотношение, описывающее изменение термодинамических условий гидратообразования в присутствии хлорида натрия в воде [65,69,74,78, 94]:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{8160.43}{T} + 33.1103 - 128.65 \cdot x + 40.28 \cdot x^2 - 138.49 \cdot \ln(1-x) \quad (2.9)$$

где x – молярная доля NaCl в водном растворе;

p – давление, МПа ($p_0 = 0,101325$ МПа);

T – температура, К.

При планировании условий проведения экспериментов в минерализованной воде, учитывалось изменение равновесной летучести и, соответственно, корректировалась экспериментальная летучесть таким образом, что движущая сила во всех экспериментах была одинаковая и равнялась 1,2.

Обнаруженный практически важный эффект можно интерпретировать как то, что минерализованные растворы являются не только термодинамическими, но и кинетическими ингибиторами гидратообразования, то есть понижают скорость гидратообразования.

2.1.4 Результаты экспериментов по кинетике процесса гидратообразования в растворе ингибитора на основе хлоридов магния и кальция

Дополнительно были также проведены эксперименты по определению скорости гидратообразования в растворе образца промышленного ингибитора (на основе хлоридов магния и кальция, табл. 2.10) [67], основными компонентами которого являются соли хлоридов кальция и магния, взятые в соотношении соответствующему составу эвтектики для тройной системы $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Таблица 2.10 – Состав промышленного ингибитора гидратообразования

Название компонента	Состав ингибитора, масс. %
Хлорид магния	5
Хлорид кальция	26
Аммиак – формиат аммония	1
ЭДТА	0,05
4-гидрокси-2,2,6,6- тетраметилпиперидин – 1- оксил	0,005
Метанол	0,04
Вода	остальное

Экспериментальные исследования ингибитора на основе хлоридов магния и кальция проводились при одинаковом значении движущей силы процесса равном 1, в качестве движущей силы процесса, как и в экспериментах выше, было выбрано отношение экспериментальной и равновесной летучестей метана $\frac{f-f_{\text{равн}}}{f_{\text{равн}}}$ при термобарических условиях эксперимента. Представим в таблице 2.11 условия проведения экспериментов по изучению кинетики гидратообразования в присутствии ингибитора на основе хлоридов магния и кальция [66]. При экспериментальном исследовании ингибитор на основе хлоридов магния и кальция начальный раствор был разбавлен в 4, 8 и 16 раз. Исходя из данных таблицы 2.11 это равно 8, 4 и 2 масс. % активным компонентам раствора соответственно.

Таблица 2.11 - Термобарические условия проведения экспериментов в присутствии промышленного ингибитора при различной концентрации активных компонентов в растворе

Термобарические условия	Концентрация активных компонентов ингибитора, масс. %		
	8	4	2
Т, К	270,15		
$P_{\text{равн}}$, МПа	2,73	2,19	
$f_{\text{равн}}$, МПа	2,55268	2,07511	
f	5,10536	4,15022	
Р МПа	5,9	4,67	3,71
Т, К	273,15		
$P_{\text{равн}}$, МПа	3,69	2,92	
$f_{\text{равн}}$, МПа	3,38212	2,72526	
f	6,76424	5,45052	
Р, МПа	8,12	6,3	5,48
Т, К	275,15		
$P_{\text{равн}}$, МПа	4,45	3,56	
$f_{\text{равн}}$, МПа	4,01794	3,28017	
f	8,03588	6,56034	
Р, МПа	10,1	7,85	6,64

В ходе проведения экспериментов был обнаружен эффект длительного индукционного периода (периода зарождения гидратной фазы). При использовании ингибитора на основе хлоридов магния и кальция после пяти дней отсутствия изменения колебаний давления в системе (при постоянно закрытом клапане напуска газа) и без видимых признаков гидратной фазы внутри камеры было принято решение об искусственной интенсификации процесса гидратообразования. Интенсификация процесса заключалась в том, что число оборотов перемешивающего устройства увеличилось (с 700 до 1200 об/мин), что приводило к выпадению первых кристаллов гидрата. После этого число оборотов мешалки устанавливалось на стабильный прежний уровень работы, и происходила запись файла потребления газа на процесс гидратообразования.

На каждой кинетической кривой обозначены участки стадии роста гидрата, для которых приведен регрессионный анализ. Данные параметров регрессии экспериментальных кривых представлены в таблицах под соответствующими графиками кинетических кривых. Регрессионный анализ был проведен по уравнению вида:

$$v = \kappa * t + b \quad (2.10)$$

где v – количество поглощенного метана, моль;

t - время эксперимента, мин;

κ и b – коэффициенты уравнения.

Для начала представим результаты проведенных экспериментов для ингибитора на основе хлоридов магния и кальция. На рисунке 2.14 представлены кинетические кривые процесса гидратообразования при температуре 274,15 К и различной концентрации активного компонента ингибитора.

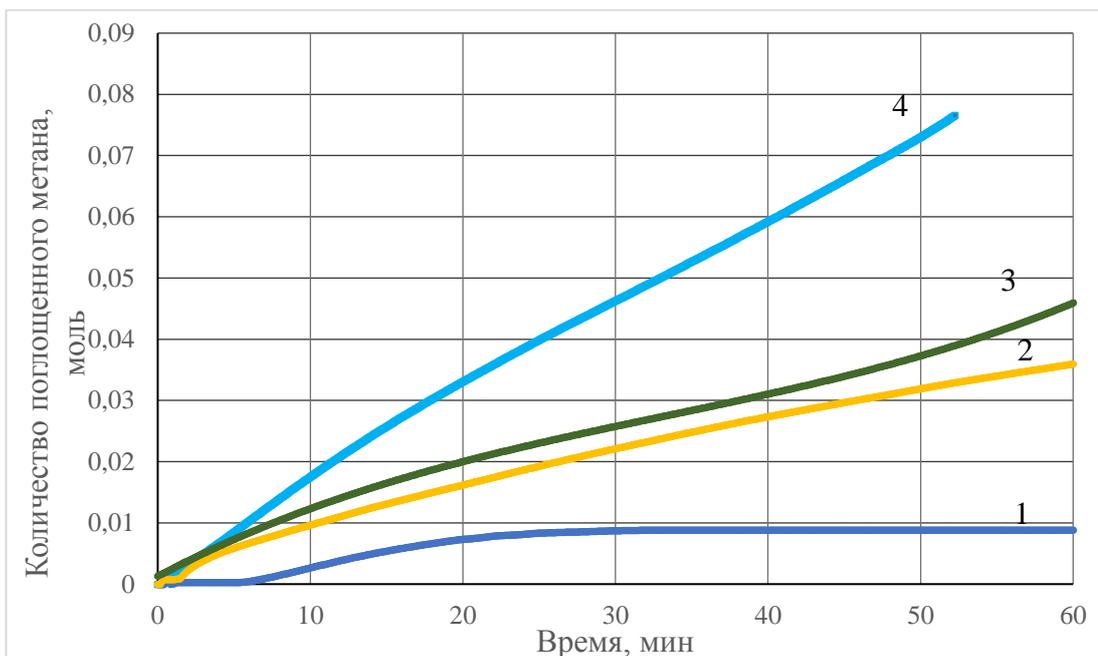


Рисунок 2.14 - Кинетические кривые процесса гидратообразования при $T = 273,15$ К и различной концентрации активных компонентов ингибитора в растворе (1 - 8 масс. %, 2 – 4 масс. %, 3 – 2 масс. %, 4 – дист. вода)

По данным параметров регрессии, представленных в таблицах 7 - 9 Приложения Б можно получить значения скорости процесса гидратообразования в растворе ингибитора на основе хлоридов магния и кальция различной концентрации при различной температуре. Стадия роста гидрата описывается линейной функцией, продифференцировав которую будут получены значения скорости поглощения газа - метана в ходе образования гидрата в растворах ингибитор на основе хлоридов магния и кальция при различном содержании активного компонента:

$$v = \kappa * t + b$$

$$n = \frac{dv}{dt} = \kappa \quad (2.11)$$

где n - скорость процесса, моль/мин.

Результаты экспериментов по определению влияния ингибитора на основе хлоридов магния и кальция различной концентрации на скорость образование гидрата метана представлены в таблице 2.12. Данные результаты, полученные в ходе эксперимента, были сопоставлены со значениями, рассчитанными с использованием формул (2.7-2.8), сопоставление также приводится в таблице.

Таблица 2.12 - Результаты экспериментов по определению влияния активных компонентов ингибитора на основе хлоридов магния и кальция различной концентрации на скорость образования гидрата метана

Т, К	С, масс. %	Скорость поглощения метана, мл /мин (эксперимент)	Продолжительность инд. периода, сутки	Скорость поглощения метана, мл /мин (расчет с использованием ф. (2.8))
270,15	8	$6,195 \cdot 10^{-6}$	>5	$5,255 \cdot 10^{-6}$
	4	$6,209 \cdot 10^{-5}$	>5	$4,986 \cdot 10^{-5}$
	2	$3,681 \cdot 10^{-4}$	>5	$3,476 \cdot 10^{-4}$
273,15	8	$1,1497 \cdot 10^{-6}$	>5	$1,382 \cdot 10^{-6}$
	4	$3,358 \cdot 10^{-4}$	>5	$4,036 \cdot 10^{-4}$
	2	$3,229 \cdot 10^{-4}$	>5	$3,624 \cdot 10^{-4}$
275,15	8	$3,125 \cdot 10^{-4}$	>5	$3,563 \cdot 10^{-4}$
	4	$3,724 \cdot 10^{-4}$	>5	$4,023 \cdot 10^{-4}$
	2	$3,391 \cdot 10^{-4}$	>5	$3,654 \cdot 10^{-4}$

Как можно заметить из представленной таблицы 2.12 продолжительность индукционного периода в присутствии ингибитора на основе хлоридов магния и кальция зафиксировать более точно не удалось. Достоверно известно, что эта продолжительность превышает 5 суток. Использование формул для расчета скорости процесса гидратообразования позволяет на количественном уровне определить скорость образования гидрата в растворе электролита.

При этом следует отметить, что ионный состав электролита практически не влияет на скорость процесса при заданной активности воды. Таким образом, кинетические кривые зависят от минерализации воды только через ее термодинамическую активность.

Согласно данным табл.2.13, скорость гидратообразования в растворе ингибитора снижается с увеличением концентрации активного компонента в растворе ингибитора при температурах 270,15 и 273,15 К, а при температуре 275,15 К влияние концентрации активных

компонентов раствора ингибитора на основе хлоридов магния и кальция несущественно. Стоит предположить, что с увеличением концентрации при температурах 270,15 и 273,15 К при соответствующих термобарических условиях гидратообразование наблюдаться будет, но при постоянном очень низком значении скорости процесса [104]. Возможно, при положительных температурах скорость гидратообразования в растворе ингибитора на основе хлоридов магния и кальция не меняется, с увеличением концентрации активных компонентов в растворе.

2.1.5 Результаты экспериментов по кинетике процесса гидратообразования в растворе этиленгликоля

Имеются публикации, свидетельствующие о том, что самый распространенный ингибитор гидратообразования – метанол при концентрациях до 10 масс % является промоутером гидратообразования [76], а при более высоких концентрациях никак не влияет на скорость процесса [73]. В то время как изучению скорости процесса гидратообразования в присутствии этиленгликоля не уделено должного внимания, поэтому были проведены эксперименты по изучению скорости образования гидрата в присутствии этиленгликоля (ЭГ) различной концентрации.

Температура проведения экспериментов была выбрана 270,15 К, исходя из диаграммы замерзания раствора этиленгликоля [45]. При данной температуре раствор этиленгликоля не замерзает уже при концентрации 10 масс %, что позволяет проводить эксперименты по синтезу гидрата метана без появления примеси льда в системе. Все эксперименты были проведены при одинаковой движущей силе эксперимента, т.е. отношения $\frac{f-f_{\text{равн}}}{f_{\text{равн}}}$ между экспериментальной и равновесной летучестями метана (во всех опытах это отношение принято равным 0,4). Скорость оборотов газозахватывающей мешалки принята 700 об/мин. Следовательно, рабочее давление в барокамере зависит от выбранной концентрации ЭГ и при каждой концентрации ЭГ определяется из условия поддержания отношения летучестей, равного 0,4 (полученные значения рабочих давлений при проведении экспериментов приведены в таблице 2.13).

В результате проведенных экспериментов при различных барических условиях получены кинетические кривые, представленные на рисунке 2.15, показывающие величину объема связанного метана в процессе гидратообразования с течением времени. На каждой кривой обозначены участки стадии роста гидрата, которые ниже будут кинетически описаны.

Таблица 2.13 – Условия экспериментов по изучению кинетики гидратообразования в растворе этиленгликоля при $T=270,15\text{ K}$

Концентрация этиленгликоля, масс. %	P, МПа
10	4,78
20	6,10
30	7,43
40	14,0

На рисунке 2.15 прямолинейные участки описываются линейной функцией, продифференцировав которую может быть получена скорость поглощения метана в ходе образования гидрата.

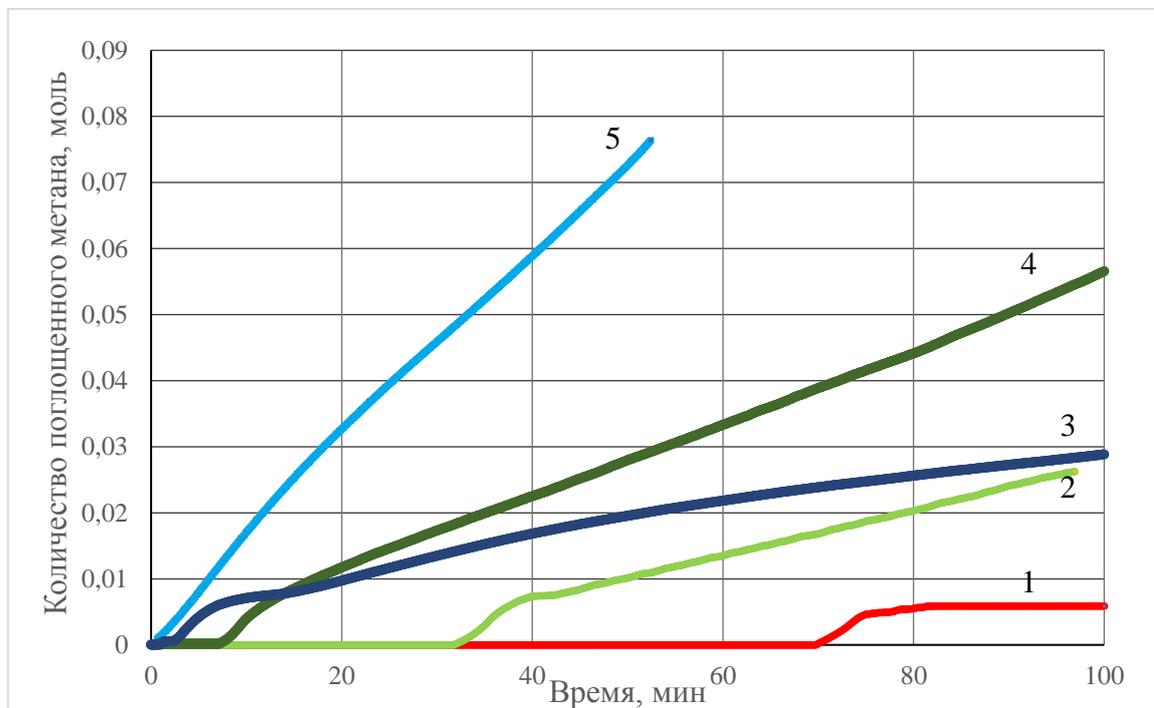


Рисунок 2.15– Кинетические кривые процесса гидратообразования при $T = 270,15\text{ K}$ и различной концентрации этиленгликоля в растворе

1 – 10 масс %, 2 – 20 масс %, 3 – 30 масс%, 4 – 40 масс %, 5 – дист. вода

Также на рисунке 2.15 прослеживается зависимость индукционного периода гидратообразования от концентрации этиленгликоля в растворе. Установлено, что при концентрации в 10 масс. % индукционный период составляет более часа. С ростом концентрации этиленгликоля индукционный период уменьшается. Обнаруженный эффект требует более детального изучения. Результаты обработки экспериментов представлены в таблице 2.14.

Таблица 2.14 – Результаты экспериментов по определению влияния этиленгликоля различной концентрации на скорость образование гидрата метана

Скорость поглощения метана, мл /мин	P, МПа	C _{этиленгликоля} , масс. %	Продолжительность индукционного периода, мин
8,63	3,61	0	2
3,60	4,78	10	70
5,31	6,1	20	31
4,75	7,43	30	2
8,25	14	40	8

Графически влияние этиленгликоля различной концентрации на скорость гидратообразования в системе метан-гидрат-этиленгликоль представлено на рисунке 2.19.

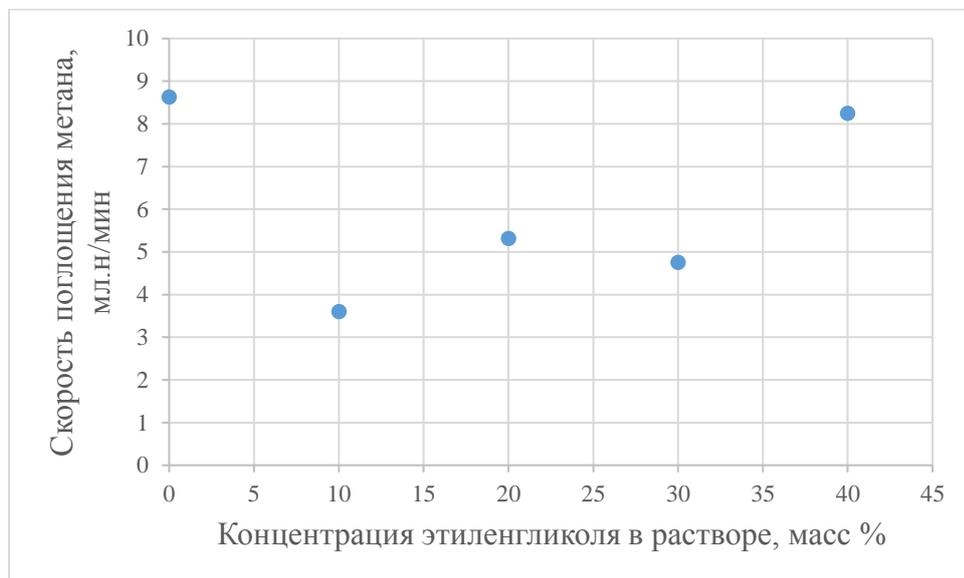


Рисунок 2.16 - Влияние этиленгликоля различной концентрации на скорость гидратообразования в системе метан-гидрат- водный раствор этиленгликоля

На основании данных, представленных в таблице 2.15 и на рисунке 2.16, можно сделать качественный вывод, что при высоких концентрациях (более 30 масс. %) этиленгликоля скорость гидратообразования остается практически одинаковой (при фиксированной движущей силе процесса) и близкой к скорости гидратообразования в чистой воде. Обнаружен минимум скорости образования гидратов при концентрации гликоля 10 масс. %. Эта особенность требует дополнительного изучения. Однако для практических целей (например, для условий работы морского трубопровода на Южно-Кириновском месторождении) этот эффект не имеет практического значения, т.к. концентрация ЭГ в водном растворе при выходе на береговые сооружения заметно превышает 40 масс. %.

Таким образом, можно сделать вывод, что этиленгликоль, будучи термодинамическим ингибитором гидратообразования, не влияет на кинетику гидратообразования для реальных условий газовых и газоконденсатных месторождений в пределах выбранного концентрационного диапазона.

2.1.6 Результаты изучения морфологии гидратообразующих частиц в процессе образования в растворе ингибитора

В ходе экспериментов по изучению кинетики гидратообразования в растворах ингибитора проводилась фотосъемка образующихся кристаллов газового гидрата [66]. При использовании растворов этиленгликоля различной концентрации обнаружена сферическая форма образовавшихся кристаллов, по сравнению с гидратообразованием в чистой воде и минерализованных растворов [103]. Для сравнения: гидратообразование в чистой воде приводит к хлопьеобразной форме частиц, легко коагулирующих между собой и в последствии образующих агломерат, что продемонстрировано на рисунке 2.17.

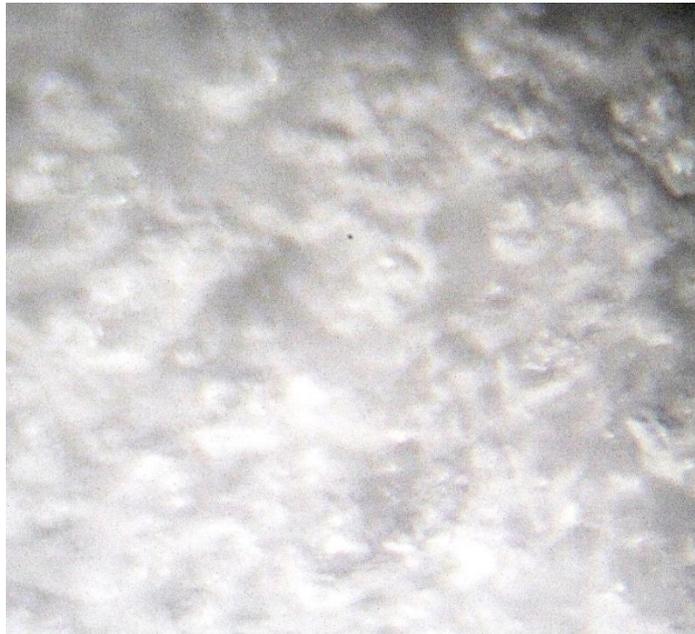


Рисунок 2.17 – Фотография гидратной эмульсии в камере по окончании эксперимента синтеза гидрата метана в чистой воде

Кристаллы гидрата, полученные в растворе этиленгликоля различной концентрации, имели близкие между собой размер и форму, по сравнению с синтезируемыми в чистой воде. Визуальная оценка распределения частиц по размерам (рисунок 2.18) показала, что данное распределение практически монодисперсно, в среднем диаметр частиц составляет $d = 0,8$ мм.



Рисунок 2.18 – Фотография частиц гидрата метана в растворе 20 масс. % этиленгликоля



Рисунок 2.19 – Фотография газового гидрата на перемешивающем устройстве в растворе этиленгликоля по окончании эксперимента

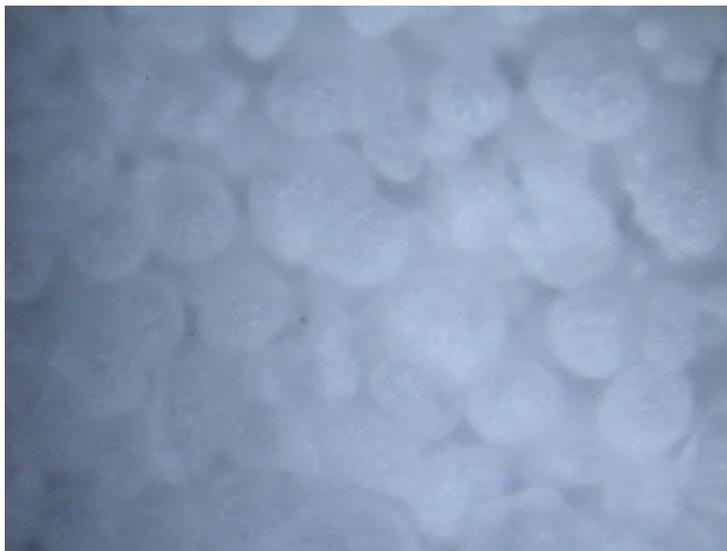


Рисунок 2.20 – Фотография частиц гидрата метана в растворе этиленгликоля
(продолжительный эксперимент)

При продолжительном эксперименте кристаллы гидрата благодаря своим поверхностным свойствам слабо коагулируют между собой (рисунки 2.19 – 2.20). Таким образом, становится практически невозможным формирование целостного агломерата гидрата при постоянной температуре. На рисунке 2.19 продемонстрировано, что гидрат слабо удерживается на перемешивающем устройстве, «стекая» внутрь камеры (сравнить с рисунком 2.4). Вид частиц гидрата метана, полученного в растворе этиленгликоля, представлен на рисунке 2.20.

Таким образом, исходя из проведенного морфологического анализа, можно сделать вывод, что этиленгликоль проявляет также свойства класса низкодозированных ингибиторов – антиагломератов (АА).

2.2 Экспериментальные исследования стабильности и динамики расслаивания эмульсии углеводородный конденсат – ингибитор гидратообразования различной концентрации

Возникновение устойчивых эмульсий характерно для процессов добычи, транспорта и переработки высоковязких нефтей и битумов. Однако и для газового конденсата на УКПГ ряда месторождений при низких температурах отмечалось образование эмульсий (Ямбургское, ачимовские отложения Уренгойского месторождения, Прибрежное ГКМ и др.). Накоплен значительный опыт по теоретическим и практическим аспектам, связанным с нефтяными эмульсиями при взаимодействии с минерализованной пластовой водой. В газовой отрасли опыт по изучению, а тем более разрушению, эмульсий углеводородный конденсат – ингибитор гидратообразования различной концентрации незначительный [42, 86, 63]. Стоит отметить, что полученные данные противоречивы и порой не согласованы между собой. Это связано с

методическими трудностями при получения достоверных результатов. Значительное расхождение в результатах объясняется составом конденсатов и различным содержанием в них ароматических углеводородов, повышающих растворимость, например, метанола в углеводородной фазе. Исследования показали, что влияние последнего фактора может быть весьма значительным [40]. На растворимость ВМР в газовом конденсате оказывает большое влияние содержание серы и ее соединений, хлористых солей, гликолей. Причем при одинаковых углеводородных составах газового конденсата растворимость ВМР может отличаться на различных газоконденсатных месторождениях из-за влияния вышеперечисленных компонентов.

Известны работы по влиянию хлористых солей на взаимную растворимость системы: газовый конденсат – метиловый спирт – вода [41, 39, 17]. Изучение растворимости хлорида натрия в системах, содержащих смесь индивидуальных углеводородов не проводилось.

В связи с вышесказанным проведены исследования растворимости (при различной концентрации) метанола, ингибитор на основе хлоридов магния и кальция и этиленгликоля в углеводородном конденсате Уренгойского месторождения (ачимовской залежи), Чайандинского НГКМ, Ковыктинского ГКМ. Характеристики ингибиторов и углеводородного конденсата, используемых в экспериментальных исследованиях представлены ниже в табл.2.15 и табл.2.16.

Таблица 2.15 – Концентрации ингибиторов гидратообразования

№	Ингибитор гидратообразования	Исходная конц., масс. %
1	ингибитор на основе хлоридов магния и кальция	32,1
2	Метанол	98
3	Этиленгликоль	100

Таблица 2.16 – Свойства газовых конденсатов, используемых в экспериментах

Характеристика	Конденсат		
	Чаяндинский	Ковыктинский	Ачимовский
Цвет	светло-желтый	бесцветный	бесцветный
Плотность при 20°C, кг/м ³	684,0	708,3	667
Молярная масса, кг/кмоль	91,9	105	111
Содержание парафинов, масс. %	отсутствуют	0,1	отсутствуют

Также на рисунке 2.21 п представлены данные по разгонке конденсатов (по паспорту качества конденсата).

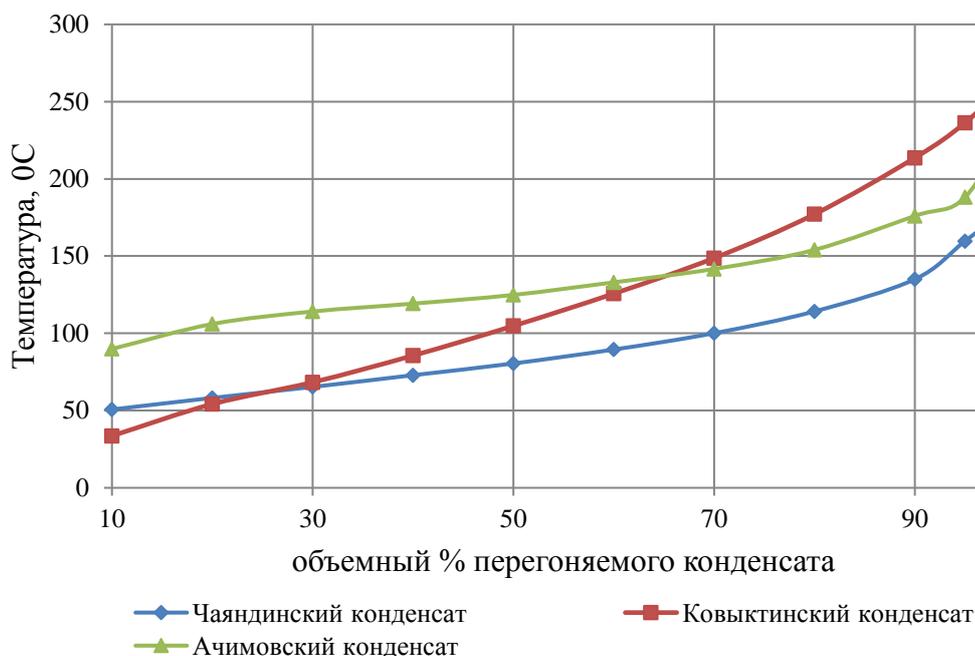


Рисунок 2.21– Данные по разгонке конденсатов Чайядинского НГКМ, Ковыктинского ГКМ, Уренгойского НГКМ

На основании данных, представленных на рис.2.21 можно сделать качественный вывод, что Ачимовский конденсат содержит большее количество тяжелых углеводородов, чем остальные газовые конденсаты, представленные на исследование. Самым легким конденсатом является Чайядинский. Однако не исключается, что в этом конденсате есть примеси компонентов нефти.

Методика проведения эксперимента по образованию эмульсии в системе «газовый конденсат - ингибитор гидратообразования» основана на Методических указаниях по испытанию ингибиторов коррозии для газовой промышленности для исследования влияния ингибиторов на эмульсообразование в системе «жидкие углеводороды – вода».

Суть методики заключается в том, что растворы ингибитора заданной концентрации (разбавленные в 2, 3 и 4 раза) и газовые конденсаты в отдельных емкостях выдерживались при температуре эксперимента (-10, 0, 15°C) в погружном жидкостном термостате низкотемпературного типа «KRIO-VT-01». Далее производилось смешение ингибитора и газового конденсата в равном соотношении (по 100 мл) в грушевидной делительной воронке, затем воронка интенсивно встряхивалась в течение 10 секунд и устанавливалась на штатив для наблюдения процесса расслаивания эмульсии и фиксации времени расслоения.

В результате проведенных экспериментов были получены данные о скорости расслаивания эмульсии «газовый конденсат – ингибитор», представленные в таблицах 2.17-2.19.

Таблица 2.17 - Экспериментальные данные по определению динамики расслаивания эмульсий углеводородного конденсата с ингибитором на основе хлоридов магния и кальция при различных концентрациях

ингибитор на основе хлоридов магния и кальция разбавлен в 2 раза				
Конденсат	Температура эксперимента			Комментарии
	-10°C	0°C	15°C	
	Время расслаивания эмульсии			
Чаяндинский	>2 мин 25 сек	>0 мин 42 сек	>0 мин 19 сек	Указано время появления границы раздела фаз и разделения большего количества реагентов. Наблюдается эмульсия конденсата в ингибиторе, которая полностью исчезает спустя несколько суток, граница раздела фаз мутная.
Ковыктинский	2 мин 55 сек	0 мин 50 сек	0 мин 24 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела прозрачная.
Ачимовский	0 мин 27 сек	0 мин 09 сек	0 мин 06 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела прозрачная.
ингибитор на основе хлоридов магния и кальция разбавлен в 3 раза				
Чаяндинский	>2 мин 27 сек	> 1 мин 30 сек	> 0 мин 27 сек	Указано время появления границы раздела фаз и разделения большего количества реагентов. Наблюдается эмульсия в ингибиторе конденсата, которая полностью исчезает спустя несколько суток, граница раздела фаз мутная.
Ковыктинский	2 мин 01 сек	0 мин 33 сек	0 мин 20 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела прозрачная.
Ачимовский	0 мин 11 сек	0 мин 07 сек	0 мин 07 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела прозрачная.
ингибитор на основе хлоридов магния и кальция разбавлен в 4 раза				
Чаяндинский	>2 мин 02 сек	>0 мин 58 сек	>0 мин 25 сек	Указано время появления границы раздела фаз и разделения большего количества реагентов. Наблюдается эмульсия в ингибиторе конденсата, которая полностью исчезает спустя несколько суток, граница раздела фаз мутная.
Ковыктинский	2 мин 05 сек	0 мин 30 сек	0 мин 28 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела прозрачная.
Ачимовский	0 мин 07 сек	0 мин 05 сек	0 мин 07 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела прозрачная.

Таблица 2.18 - Экспериментальные данные по определению динамики расслаивания эмульсий углеводородного конденсата с ингибитором гидратообразования метанолом при различных концентрациях

Метанол разбавлен в 2 раза				
Конденсат	Температура эксперимента			Комментарии
	-10°C	0°C	15°C	
	Время расслаивания эмульсии			
Чаяндинский	>0 мин 43 сек	>0 мин 48 сек	>0 мин 50 сек	Указано время появления границы раздела фаз и разделения большего количества реагентов. Наблюдается эмульсия в ингибиторе конденсата, которая полностью исчезает спустя несколько суток, граница раздела фаз мутная.
Ковыктинский	0 мин 22 сек	0 мин 37 сек	0 мин 5 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела мутная.
Ачимовский	0 мин 04 сек	0 мин 09 сек	0 мин 07 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела прозрачная.
Метанол разбавлен в 3 раза				
Чаяндинский	>0 мин 53 сек	>0 мин 43 сек	>0 мин 36 сек	Указано время появления границы раздела фаз и разделения большего количества реагентов. Наблюдается эмульсия в ингибиторе конденсата, которая полностью исчезает спустя несколько суток, граница раздела фаз мутная.
Ковыктинский	0 мин 07 сек	0 мин 13 сек	0 мин 12 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела мутная.
Ачимовский	0 мин 06 сек	0 мин 06 сек	0 мин 05 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела прозрачная.
Метанол разбавлен в 4 раза				
Чаяндинский	>0 мин 37 сек	>0 мин 49 сек	>0 мин 44 сек	Указано время появления границы раздела фаз и разделения большего количества реагентов. Наблюдается эмульсия в ингибиторе конденсата, которая полностью исчезает спустя несколько суток, граница раздела фаз мутная.
Ковыктинский	0 мин 12 сек	0 мин 07 сек	0 мин 13 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела мутная.
Ачимовский	0 мин 06 сек	0 мин 07 сек	0 мин 08 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела прозрачная.

Таблица 2.19 - Экспериментальные данные по определению динамики расслаивания эмульсий углеводородного конденсата с ингибитором гидратообразования этиленгликолем при различных концентрациях

Этиленгликоль разбавлен в 2 раза				
Конденсат	Температура эксперимента			Комментарии
	-10°C	0°C	15°C	
	Время расслаивания эмульсии			
Чаяндинский	>0 мин 43 сек	>0 мин 50 сек	>0 мин 52 сек	Указано время появления границы раздела фаз и разделения большего количества реагентов. Наблюдается эмульсия в ингибиторе конденсата, которая полностью исчезает спустя несколько суток, граница раздела фаз мутная.
Ковыктинский	0 мин 11 сек	0 мин 11 сек	0 мин 12 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела мутная.
Ачимовский	0 мин 06 сек	0 мин 09 сек	0 мин 05 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела прозрачная.
Этиленгликоль разбавлен в 3 раза				
Чаяндинский	> 0 мин 48 сек	>0 мин 45 сек	>0 мин 50 сек	Указано время появления границы раздела фаз и разделения большего количества реагентов. Наблюдается эмульсия в ингибиторе конденсата, которая полностью исчезает спустя несколько суток, граница раздела фаз мутная.
Ковыктинский	0 мин 13 сек	0 мин 25 сек	0 мин 37 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела мутная.
Ачимовский	0 мин 08 сек	0 мин 08 сек	0 мин 10 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела прозрачная.
Этиленгликоль разбавлен в 4 раза				
Чаяндинский	>0 мин 52 сек	>0 мин 50 сек	>0 мин 45 сек	Указано время появления границы раздела фаз и разделения большего количества реагентов. Наблюдается эмульсия в ингибиторе конденсата, которая полностью исчезает спустя несколько суток, граница раздела фаз мутная.
Ковыктинский	0 мин 16 сек	0 мин 25 сек	0 мин 18 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела мутная.
Ачимовский	0 мин 07 сек	0 мин 06 сек	0 мин 07 сек	Эмульсия разрушается полностью, граница раздела прозрачная.

В ходе проведения эксперимента производилась фотосъемка смеси «конденсат – ингибитор» при температуре эксперимента 0°С, поскольку «внешний вид» эмульсий при данной температуре совпадал с результатами, полученными при других температурах эксперимента. Результаты фотосъемке представлены на рисунках 1 -27 Приложения В.

В результате проведенных исследований можно сказать, что стойкую эмульсию образуют все исследуемые ингибиторы гидратообразования только с конденсатом Чаяндинского НГКМ. На основании данных рисунка 2.21 Чаяндинский конденсат является самым легким, поэтому его эмульсии с ингибиторами, должны расслаиваться наиболее легко. Однако этого не наблюдается в эксперименте. Как показывают петрофизические исследования кернов продуктивных горизонтов Чаяндинского месторождения, во многих случаях в исследованных кернах на поверхности пористой среды имеется пленка нефти. Поэтому, предположительно, в состав Чаяндинского конденсата входят тяжелые углеводороды в незначительном количестве, которые и стабилизируют эмульсию. Надо отметить, что приведенные выше данные (табл. 2.18 – 2.20) по стабильности эмульсии Чаяндинского конденсата отражают только начальную стадию процесса расслоения (время этой стадии на уровне 1 мин). Остаточная эмульсия конденсата в ингибиторе полностью расслаивается только через несколько суток, причем граница раздела фаз остается нечеткой («мутной»).

Из полученных результатов (табл. 2.17 – 2.19) можно сделать вывод, что для эмульсий «газовый конденсат (Ковыктинский, Ачимовский,) – ингибитор гидратообразования» характерно небольшое время расслаивания. С повышением температуры скорость расслоения эмульсии «газовый конденсат – ингибитор гидратообразования» увеличивается, что соотносится с факторами, определяющими устойчивость эмульсии.

Важно подчеркнуть, что по экспериментальным данным увеличение числа разбавлений ингибитора гидратообразования практически не оказывает заметного влияния на скорость расслоения эмульсии.

Образовавшиеся в ходе проведения экспериментов эмульсии классифицируются как «эмульсии прямого типа» - «нефть в воде», т.е. в нашем исследуемом случае «конденсат в ингибиторе».

Проанализируем скорости расслаивания эмульсий на качественном уровне с использованием формулы, описывающей скорость всплытия частиц монодисперсной эмульсии углеводородный конденсат в ингибиторе гидратообразования (закон Стокса):

$$v = \frac{d_{\text{конд}}^2 (\rho_{\text{конд}} - \rho_{\text{инг}}) g}{18 \eta_{\text{инг}}} \quad (2.12)$$

где $d_{\text{конд}}$ – диаметр частиц, см;

$\eta_{\text{инг}}$ – вязкость ингибитора, г/(см*с);

$\rho_{\text{инг}}$ – плотность ингибитора, г/см³;

$\rho_{\text{конд}}$ – плотность УВ конденсата, г/см³;

g – ускорение свободного падения, см/с².

Как следует из уравнения (2.12), скорость расслоения эмульсий прямо пропорциональна разности плотностей конденсата и ингибитора гидратообразования; и обратно пропорциональна вязкости раствора ингибитора. Следует также отметить, что скорость всплытия частиц зависит от квадрата среднего диаметра частиц конденсата. Т.к. в нашем случае эмульсии «конденсат в ингибиторе» речь идет о всплытии частиц, то значение скорости получается со знаком «минус».

Приведем пример оценочного расчета по формуле 2.12 при использовании ингибитора на основе хлоридов магния и кальция, разбавленного в 2 раза и Чайдинского конденсата. В таблицах 2.18 – 2.2 приведены усредненные данные, которые позволят воспользоваться формулой.

Таблица 2.20 – Данные по ингибиторам гидратообразования для оценочного расчета скорости расслоения эмульсии

Ингибитор гидратообразования	Исх. конц., масс. %	Плотность, кг/м ³	Разб. в 2 раза Конц/плотность, кг/м ³	Разб. в 3 раза Конц/плотность, кг/м ³	Разб. в 4 раза Конц/плотность, кг/м ³
ингибитор на основе хлоридов магния и кальция	32,1	1308	16,1/1139	10,7/1087	8,03/1066
Метанол	98	797,6	49/917,6	32,6/947,6	24,5/959,9
Этиленгликоль	100	980	50/1012	33,3/1020	25/1022

Таблица 2.21 - Данные по газовым конденсатам для оценочного расчета скорости расслоения эмульсии

Характеристика	Конденсат		
	Чайдинский	Ковыктинский	Ачимовский
Плотность при 20°С, кг/м ³	684,0	708,3	667

В оценочном расчете примем вязкость ингибитора на основе хлоридов магния и кальция равной 0,0035 г/(см*с) (соответствующего вязкости чистого раствора CaCl₂ без использования добавок, при той же концентрации, что и в составе ингибитора на основе хлоридов магния и кальция). Подставим в (2.12) значения плотностей и вязкости для ингибитора на основе хлоридов магния и кальция и Чайндинского конденсата, получим зависимость скорости расслоения эмульсии от среднего диаметра частиц конденсата.

$$v = \frac{d_{\text{инг}}^2(0,684 - 1,139) \cdot 981}{18 * 0,0035} = -7085 \cdot d_{\text{инг}}^2 \text{ [см/с]} \quad (2.13)$$

Диаметр капель конденсата определяется гидродинамическими условиями формирования эмульсий. Из уравнения (2.13) следует, что средняя скорость расслоения эмульсии в рассматриваемой системе достаточно высокая. В подобных системах на основании литературных данных [69] средний диаметр частиц конденсата составляет несколько микрон (2-6 мкм).

Таким образом, расчётная скорость расслоения частиц конденсата диаметром 3 мкм (0,0003 см) будет -2,13 см/с (минус указывает на то, что частицы конденсата всплывают), то есть, время расслаивания эмульсии не будет превышать нескольких минут, что согласуется с экспериментальными данными. Но следует иметь в виду, что данная формула носит сугубо оценочный характер и не учитывает ряда физических параметров, а самое главное - фазового состава конденсата (что может приводить к образованию стойких эмульсий).

В нефтяной промышленности имеется существенный опыт по разрушению водонефтяных эмульсий [69]. Применяются четыре группы методов разрушения эмульсий: химические, термические, механические, электрические [34, 47, 51, 11]. Выбор метода определяется типом и стойкостью эмульсии, но все они направлены на слияние и укрупнение капель воды [14]. Эффективность методов разрушения эмульсий связана с тем, что различные реагенты, вводимые в нефтяную эмульсию, способствуют уменьшению механической прочности адсорбционных оболочек эмульгаторов на поверхности раздела фаз, что приводит к увеличению числа эффективных столкновений водяных капелек, то есть столкновений, приводящих к их слиянию. В газовой отрасли могут быть использованы аналогичные методы применительно к системе «углеводородный конденсат – ингибитор гидратообразования».

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2

1. Адаптирована под процесс гидратообразования специализированная установка (камера с мешалкой) для исследования термодинамики и кинетики газовых гидратов, включающая гидратную камеру высокого давления с рубашкой и перемешивающим устройством, контур термостатирования, а также систему управления и сбора данных. Особенность установки - возможность проводить кинетические эксперименты не только при постоянной температуре (за

счет термостатирования), но и поддерживать давление газа в камере (за счет системы напуска газа) при одновременном измерении количества газа, поступающего в камеру.

2. Разработана методика приведения исследований по изучению процесса образования газовых гидратов и получения кинетических кривых. Проведены предварительные тестовые эксперименты и подготовительные опыты с целью получения данных о наиболее медленной стадии. Сделан вывод, что при скорости вращения перемешивающего устройства более 700 об/мин лимитирующей процесс стадией является кинетика реакции гидратообразования. Сформулирована рабочая гипотеза о виде кинетического уравнения (см. соотношение (2.5)).

3. Проведены эксперименты с получением первичных кинетических кривых зависимости скорости гидратообразования от времени при различных условиях (температуре, движущей силе процесса и минерализации водного раствора). Выполнена обработка полученных данных с нахождением параметров принятой кинетической модели.

4. В результате математической обработки полученных экспериментальных данных получено кинетическое соотношение относительно скорости процесса гидратообразования (лимитирующая стадия - кинетика процесса), позволяющее оценивать скорость гидратообразования, что подтверждается получением сопоставимых результатов при использовании ингибитора на основе хлорида кальция.

5. По результатам проведенных экспериментов можно сделать утверждение, что растворы электролитов являются не только термодинамическими (сдвиг условий гидратообразования в сторону более низких температур), но и кинетическими ингибиторами образования гидратов, т.е. в сопоставимых условиях (одинаковой движущей силе процесса) имеет место снижение скорости реакции с увеличением концентрации электролита.

6. Этиленгликоль является термодинамическим ингибитором гидратообразования, практически не влияя на скорость гидратообразования в выбранном концентрационном диапазоне (до 40 масс %). За счет морфологии гидратообразующих частиц в растворе этиленгликоля с концентрацией до 40 масс.% проявляет свойства ингибитора антиагломерата.

7. Солевой ингибитор на основе хлорида кальция, а также пластовые воды (основными компонентами которых являются хлориды кальция и натрия) могут являться альтернативными ингибиторами метанола, что подтверждается кинетическими экспериментами и экспериментами по исследованию эмульсий.

8. Из результатов по изучению скорости расслаивания эмульсии углеводородный конденсат – ингибитор гидратообразования различной концентрации видно, что перед использованием ингибиторов гидратообразования на каждом месторождении целесообразно проводить дополнительные исследования скорости расслоения эмульсии «ингибитор - газовый

конденсат» для данного месторождения. Установлено, что конденсат Чайдинского НГКМ образует стойкую эмульсию при смешении с метанолом, этиленгликолем, хлоридом кальция, тогда как конденсаты Уренгойского НГКМ и Ковыктинского КГМ расслаиваются при условиях эксперимента в течение нескольких минут.

3. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РАСЧЕТНО-МЕТОДИЧЕСКИХ ОСНОВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНГИБИТОРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ НА ГАЗОВЫХ И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

В последние годы появились новые технологические проблемы, связанные с переходом ряда месторождений Западной Сибири (сеноманские и валанжинские залежи) на стадию падающей добычи, с разработкой туронских и ачимовских залежей месторождений Западной Сибири, а также вводом в разработку месторождений в Восточной Сибири (Чаяндинское НГКМ и Ковыктинское ГКМ).

Для стадии падающей добычи характерно снижение производительности скважин, а также большое удельное количество выносимой скважинами пластовой воды. Снижение дебитов скважин приводит к уменьшению температуры газа в скважинах и ГСС, что приводит к возможности образования не только гидратных, но и ледяных пробок.

Для вводимых в эксплуатацию надсеноманских залежей в Западной Сибири и для ряда новых месторождений в Восточной Сибири характерны низкие пластовые температуры (пластовая температура низкотемпературных залежей находится в диапазоне 9-16°C), что приводит к гидратообразованию в НКТ скважин и возможности гидратоотложения в призабойной зоне.

Таким образом, возникает необходимость совершенствования методик расчета фазовых равновесий и расчета расхода ингибиторов гидратообразования с учетом новых особенностей эксплуатации газовых и газоконденсатных залежей.

3.1 Анализ методики расчета расхода ингибиторов гидратообразования

В ПАО Газпром в 2006 году введен в действие отраслевой стандарт СТО Газпром 3.0-2006 [61]. Этот документ регламентирует лишь общий подход к вопросу нормирования расхода материалов в газовой отрасли, тогда как для нормирования расхода и потерь конкретных химических реагентов должны применяться специализированные отраслевые стандарты. Такой специализированный стандарт применительно к нормированию метанола и гликолей был разработан в 2020 [60]. В эту методику при участии автора был внесен ряд новых моментов, связанных с применением этиленгликоля, а также возможности льдообразования в ГСС (см. ниже раздел 3.2.). Однако следует отметить, что в утвержденную методику не вошли актуальные вопросы, связанные гидратообразованием в ПЗП, а также особенностями предупреждения гидратообразования при выносе в скважины высокоминерализованной пластовой воды.

Необходимый расчет расхода ингибитора проводят по следующей схеме. В технологической схеме системы сбора и промысловой подготовки газа определяют зоны возможного гидратообразования, выделяют соответствующие технологические участки, на

рассматриваемых участках предусматривают точку ввода ингибитора (точка 1) и «защищаемую» точку (точка 2), безгидратный режим которой обеспечивает защиту от гидратов на всем технологическом участке, а также определяют точки вывода отработанного раствора ингибитора [21, 60]. При возможности льдообразования выделяют в системах внутрипромыслового сбора газа (в шлейфах) зоны с температурой ниже нуля градусов Цельсия.

Методика расчета расхода ингибиторов для предупреждения гидратообразования основана на использовании приведенной в [60] формулы для расчета минимально необходимого удельного расхода ингибитора (метанола) G , кг/1000 м³.

$$G = \frac{G_1 \cdot (X_1 - X_2) + (W_1 - W_2) \cdot X_2}{X - X_2} + \frac{100 - X_2}{X - X_2} * [(Q_2 - Q_1) + (q_2 - q_1)], \quad (3.1)$$

G_1 – удельное количество поступающего с предыдущего технологического участка в точку 1 водной жидкой фазы (водометанольной), кг/1000 м³;

X_1, X_2 – концентрация метанола в водной фазе перед точкой 1 и в точке 2 соответственно, % масс.;

X – концентрация метанола, подаваемого в точку(1), масс. %;

W_1, W_2 – (равновесное) влагосодержание газа в точках (1 и 2), кг/1000 м³;

Q_1, Q_2 – содержание ингибитора в газовой фазе в точках (1 и 2) соответственно, кг/1000 м³;

q_1, q_2 – содержание ингибитора в углеводородном конденсате в точках (1 и 2) соответственно, кг/1000 м³.

Соотношение (3.2) получено на основании составления материального баланса по воде и ингибитору. Для скважин и ГСС в ряде случаев в уравнении (3.1) слагаемым $(q_2 - q_1)$ можно пренебречь (например, при небольшом конденсатном факторе для скважин и газосборных сетей Восточных месторождений).

Для определения концентрации отработанного ингибитора (метанола или этиленгликоля в жидкой фазе в точке (2) определяют разность между температурами в защищаемой точке и равновесной температурой гидратообразования ΔT , К при давлении газа:

$$\Delta T = T_2 - T_r, \quad (3.2)$$

где T_2 – температура в защищаемой точке, К;

T_r – температура гидратообразования при заданном давлении, К.

Поскольку формула (3.1) получена из соотношений материального баланса по воде и чистому ингибитору (например, метанолу), то расход ингибитора в случае выноса сильно минерализованной воды рассчитывается не вполне точно. Также не учтена возможность

применения смесевых ингибиторов (метанол + соли, этиленгликоль + соли). Для указанных случаев материальный баланс на соответствующем технологическом участке должен составляться не только по воде и метанолу, но и по дополнительному компоненту смесевых ингибиторов (по солям, по этиленгликолю). Таким образом, в подобных случаях расчет по формуле (3.1) должна заменяться на более сложную схему расчета (см. главу 4). Кроме того, входящие в методику расчета термодинамические параметры (сдвиг условий гидратообразования, влагосодержание и метанолосодержание в газе и нестабильном конденсате) должны рассчитываться с учетом всех компонентов смесевых ингибиторов.

Таким образом, помимо модификации расчета расхода смесевых (многокомпонентных) ингибиторов (взамен использования формулы (3.2) решение системы уравнений материального баланса, см. главу 4) для конкретного состава ингибитора и состава газа необходим также более корректный расчет таких параметров, как сдвиг температуры гидратообразования, равновесное влагосодержание газа, а также содержание ингибитора в газовой фазе. Надо отметить, что данные вопросы регламентируются в СТО [60] только применительно к водному раствору метанола и к водному раствору этиленгликоля (т.е. к чистым однокомпонентным ингибиторам). В стандарте не представлена детализация расчета касательно сильно минерализованной пластовой воды, а также не рассматриваются возможности применения рассолов в качестве естественных ингибиторов гидратообразования или использования смесевых ингибиторов (например, на основе пластовой воды с добавлением метанола). Таким образом, необходима детализация методики удельного расчета расхода смесевых ингибиторов для указанных выше случаев.

3.2 Удельный расход ингибитора для предупреждения образования льдо – и льдогидратных отложений на месторождениях Западной Сибири

В случае образования льда и применения в качестве ингибитора гидратообразования метанола необходимо заменить соотношение (3.2) на соотношение:

$$\Delta T = T_{\text{зам.в.}} - T_{\text{к.шл.}} \quad (3.3)$$

где $T_{\text{зам.в.}}$ – температура замерзания водного раствора метанола, К;

$T_{\text{к.шл.}}$ – температура в конце шлейфа, К.

Расчет концентрации метанола необходимой в конце шлейфа в защищаемой точке 2 для предотвращения льдообразования может быть выполнен с использованием графика, представленного на рисунке 3.1.

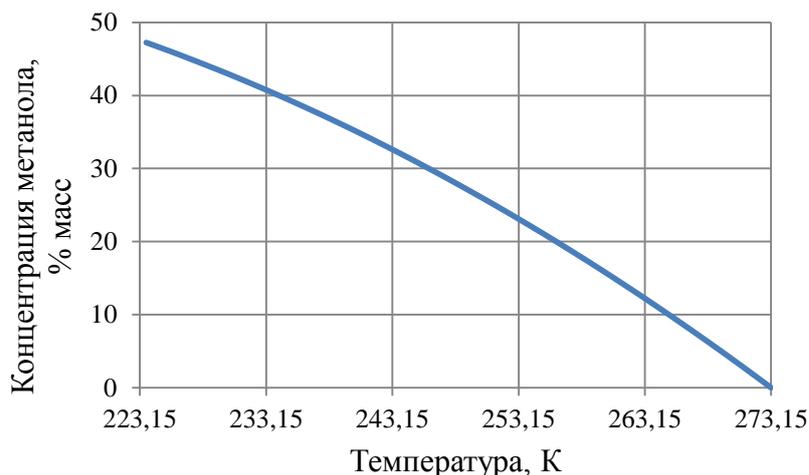


Рисунок 3.1 – График зависимости концентрации ВМР в зависимости от температуры замерзания

Кривая изменения температуры замерзания от концентрации метанола, представленная на рисунке 3.1 при концентрациях до 40 масс. % описывается зависимостью:

$$X_2 = -1,2909T_{\text{зам.в.}} - 0,0068T_{\text{зам.в.}}^2 \quad (3.4)$$

Выносимая пластовая вода сеноманских залежей имеет минерализацию в пределах 10-20 г/л, что приводит к незначительному понижению температуры замерзания пластовой воды (рис. 3.2).

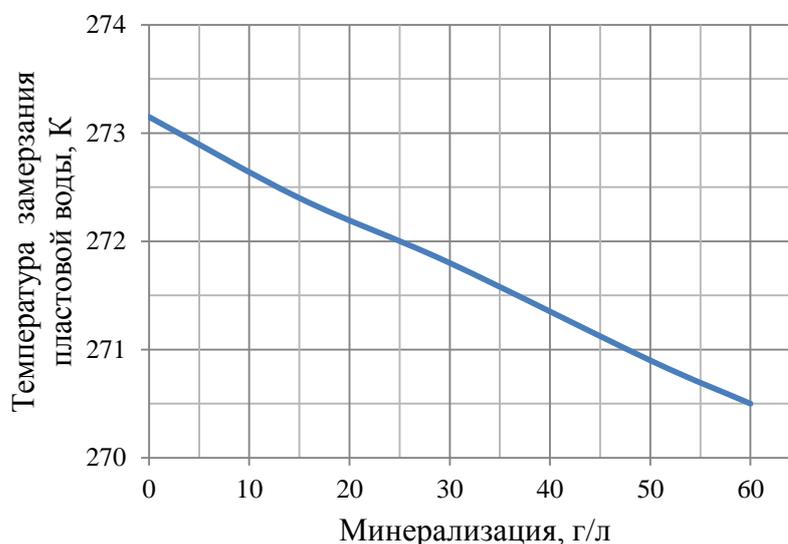


Рисунок 3.2 – График зависимости температуры замерзания пластовой воды от ее минерализации

По графику, представленному на рисунке 3.2 видно, что замерзание пластовой воды при минерализации в 15 г/л начинается при температуре ~ 272,4 К (-0,7°C). Таким образом, ΔT в данном случае можно рассчитывать, как сумму температур замерзания водного раствора

метанола и пластовой воды с учетом ее минерализации (по их концентрациям в защищаемой точке, т.е. в конце шлейфа). Но при высоких значениях минерализации пластовой воды расчет ΔT для смесевых составов следует вести проводить более точно (см. ниже раздел 3.4).

В качестве примера приведем расчет расхода метанола концентрации $X = 95$ масс. % для предупреждения льдообразования в шлейфе для исходных данных: давление в конце шлейфа 1,2 МПа и температура в конце шлейфа -5 °С, давление в пласте 2,0 МПа, пластовая температура газа $+30$ °С в случае выноса удельного количества пластовой воды G_1 при значениях: $1,0$ кг/1000 м³ и $5,0$ кг/1000 м³. Так как в пластовой воде метанола не содержится, поэтому $X_1=0$, а также $Q_1=0$.

Влагосодержание газа в точке 1 при пластовых условиях ($T_1=303,15$ К $P_1=2,0$ МПа) составляет $W_1 = 1,76$ кг/ 1000 м³. Поскольку в системе полностью отсутствует углеводородный конденсат, то для газа сеноманских залежей параметр $(q_2 - q_1)$ равен нулю. Следовательно, уравнение (3.1) можно записать:

$$G = \frac{G_1*(X_1-X_2)+(W_1-W_2)*X_2}{X-X_2} + \frac{100-X_2}{X-X_2} * Q_2 \quad (3.5)$$

Для температуры газа в конце шлейфа -5 °С по графику, представленному на рисунке 3.1 и формуле (3.5) находим, что необходимо обеспечить концентрацию метанола в ВМР, равную $7,2$ масс. % (с учетом температуры замерзания пластовой воды известной концентрации). Для найденной концентрации метанола в ВМР определяем в соответствии со схемой расчета, приведенной в [60] влагосодержание газа в точке 2 при термобарических условиях в конце шлейфа ($T_2=268,15$ К $P_2=1,2$ МПа) $W_2=0,293$ кг/1000 м³, а также метанолосодержание газа $Q_2=1,022$ кг/1000 м³ [21].

С учетом выноса скважинами пластовой воды $G_1=5$ кг/1000 м³ подставляем найденные величины в формулу (3.6) и получаем $G = 0,79$ кг/1000 м³ – удельное количество метанола, концентрации 95 масс. %.

С учетом коэффициента запаса $K = 1,25$ норма расхода метанола на шлейф с выбранными показателями составит:

$$H_{ш} = G_{95\%} * K = 0,79 * 1,25 = 0,988 \text{ кг/1000 м}^3 \quad (3.6)$$

Проведя аналогичный расчет для величины выноса пластовой воды $G_1=1$ кг/1000 м³, получаем удельный расход метанола $G = 0,48$ кг/1000 м³ и норму расхода $H_{ш}=0,60$ кг/1000 м³.

На графике 3.3 показано, что необходимый удельный расход метанола для предупреждения льдообразования растет с ростом количества выносимой воды.

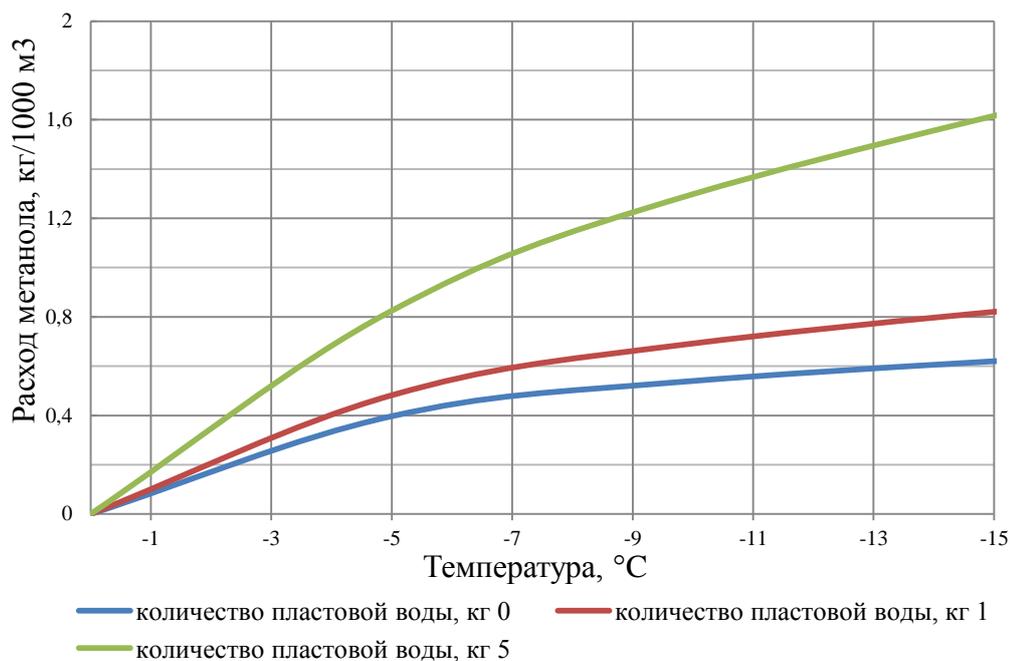


Рисунок 3.3 – График зависимости расхода метанола от температуры газа в конце шлейфа для различных удельных количеств выносимой пластовой воды

Надо отметить, что возможна ситуация, когда начальный участок шлейфа работает в режиме гидратообразования, а конечный участок шлейфа - в режиме льдо,- и гидратообразования. Это возможно, когда пластовое давление находится на уровне 4,0 МПа, а температура в конце шлейфа опускается ниже 0°C, например, в случае сеноманских залежей Ямбургского НГКМ. При указанном технологическом режиме для расчета удельного расхода метанола необходимо последовательно определить:

- удельный расход метанола на предупреждение льдообразования,
- удельный расход метанола на предупреждение гидратообразования.

Из полученных значений расходов выбирается большая величина, поскольку именно такой удельный расход обеспечивает одновременно предупреждение и гидратов, и льда в шлейфе.

При применении на промысле не метанола, а другого ингибитора гидратообразования (солевого или этиленгликоля), принципиально схема расчета остается той же. Конкретизируются только значения сдвига равновесной температуры гидратообразования, равновесного влагосодержания и оцениваются потери ингибитора с нестабильным конденсатом.

3.3 Расчет сдвига температуры гидратообразования при использовании смесевых ингибиторов

При малых концентрациях компонентов в отработанном ингибиторе, как и было отмечено выше, расчет сдвига температуры замерзания или гидратообразования ΔT в защищаемой точке может проводиться приближенно по аддитивной схеме, т.е. по сумме температур замерзания (либо сдвига гидратообразования) водного раствора метанола заданной концентрации и пластовой воды с учетом ее минерализации:

$$\Delta T = \Delta T_{meth} + \Delta T_{salt} \quad (3.7)$$

где ΔT_{meth} – сдвиг температуры гидратообразования в присутствии метанола при его концентрации в составе смешанного ингибитора, К;

ΔT_{salt} – сдвиг температуры гидратообразования в присутствии соли (хлориды натрия, кальция или минерализованная вода) при изменении при ее концентрации в составе смешанного ингибитора, К.

Наша задача – уточнить схему расчета ΔT для более концентрированных водных растворов метанол + соль (в качестве соли используются хлорид натрия, кальция или магния) и также предложить схему расчета для системы метанол + пластовая минерализованная вода.

Для чистых солевых ингибиторов (водных растворов хлорида натрия, хлорида кальция и хлорида магния [81], а также для некоторых других солей) в литературе приведены экспериментальные данные по значению зависимости сдвига гидратообразования ΔT от концентрации ингибитора. Причем часть из имеющихся экспериментальных данных является прецизионными, в частности, для метана как гидратообразующего газа.

Надо отметить, что для растворов хлорида натрия и кальция величины ΔT от концентрации ингибитора довольно близки (см. рис.3.4). Надо отметить, что до концентраций 25 масс. % кривые для рассматриваемых солевых растворов расположены довольно близко, что как раз и позволяет разработать простые корреляции для смешенного ингибитора типа метанол + соль.

Кривые температурного сдвига ΔT от массовой концентрации соли, полученные на основе экспериментальных данных, описываются следующими эмпирическими уравнениями:

$$\begin{aligned} \Delta T_{CH_3OH} &= 0,0046 * X_{CH_3OH}^2 + 0,401 * X_{CH_3OH} \\ \Delta T_{NaCl} &= 0,012 * X_{NaCl}^2 + 0,3717 * X_{NaCl} \\ \Delta T_{CaCl_2} &= 0,0003 * X_{CaCl_2}^3 + 0,012 * X_{CaCl_2}^2 + 0,3075 * X_{CaCl_2} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Графики, представленные на рисунке 3.4, описываются с погрешностью, соответствующей экспериментальным данным (на уровне нескольких процентов по ΔT). Тогда как для смесевых составов экспериментальных данных недостаточно. Для смесевых составов расчеты величины ΔT при любых концентрациях можно выполнить с использованием известных программных комплексов. Однако при использовании расчетных методов и высоких концентрациях ингибитора возможны погрешности расчета, превышающие погрешность современных прецизионных экспериментальных данных. Поэтому возникает необходимость в разработке простых и достаточно точных корреляций величины ΔT для смесевых составов (для использования на практике взамен оценочной формулы (3.7)).

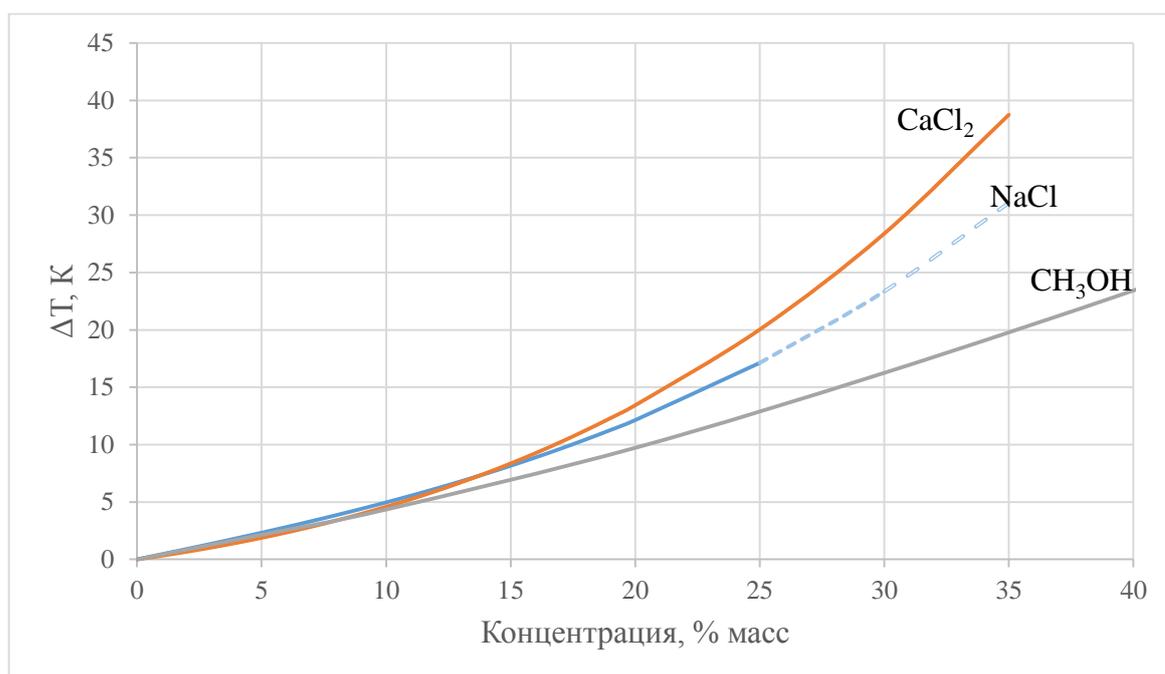


Рисунок 3.4 – Зависимости сдвига температуры в процессе гидратообразования в чистых водных растворах хлорида натрия, хлорида кальция и метанола

Для термодинамического анализа и построения соответствующих корреляций нами в основном использовались экспериментальные данные источников по условиям гидратообразования метана в водных растворах «хлорид кальция-метанол», «хлорид натрия – метанол» [76, 88, 85, 98]. Это связано с тем, что хлориды натрия и кальция являются основными компонентами пластовых вод. Экспериментальные значения по условиям гидратообразования в смешанных ингибиторах приведены в сводной таблице 1 Приложения Г.

В результате проведенного анализа мы предлагаем к практическому использованию две простые корреляции для описания сдвига температурной кривой в смесевых ингибиторах.

Первая корреляция связана с улучшением аддитивной формулы (3.7), которая выше рекомендовалась к использованию только для слабоминерализованных растворов. В этой

корреляции формально сохраняется структура формулы (3.7), однако вклад каждого компонента тройного раствора ингибитора определяется при их эффективных концентрациях в двойных растворах. Эффективные концентрации метанола \tilde{X}_m и солей \tilde{X}_s в тройном растворе определяются как концентрация одного ингибитора без учета второго ингибитора, т.е. по формулам:

$$\tilde{X}_m = \frac{100 \cdot X_m}{100 - X_s} \quad \text{и} \quad \tilde{X}_s = \frac{100 \cdot X_s}{100 - X_m} \quad (3.9)$$

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 определяем $\widetilde{\Delta T}_m$ и $\widetilde{\Delta T}_s$ по формулам типа (3.8). При этом общий сдвиг гидратного равновесия ΔT определяется как формально аддитивный вклад каждого компонента (но при их эффективных концентрациях):

$$\Delta T = \widetilde{\Delta T}_m + \widetilde{\Delta T}_s \quad (3.10)$$

Ранее подобная корреляция была использована в [89] при применении к растворам хлорида магния с метанолом и показала довольно хорошие результаты. В случае использования хлорида натрия и кальция сравнительные результаты приведены в таблице 3.1.

Вторая корреляция для величины ΔT заключается в следующем. Введем суммарную концентрацию компонентов ингибитора (метанола и соли) в растворе $M = M_{meth} + M_{salt}$. Для этой концентрации M находим величины сдвига условий гидратообразования применительно к каждому компоненту, т.е. ΔT_{meth} и ΔT_{salt} . Для смешанного ингибитора ΔT_{sm} определяется как средневзвешенная из этих величин по формуле:

$$\Delta T_{sm} = \Delta T_{meth} * \frac{M_{meth}}{M} + \Delta T_{salt} * \frac{M_{salt}}{M} = \frac{\Delta T_{meth} * M_{meth} + \Delta T_{salt} * M_{salt}}{M_{meth} + M_{salt}} \quad (3.11)$$

$$M = M_{meth} + M_{salt}$$

где T_{sm} – сдвиг кривой гидратообразования при совместном использовании метанола и соли, К.

Сравнение экспериментальных данных (приведены в приложении Г) для чистого и смешанного ингибитора с расчетом по формулам (3.10) – (3.11) представлено в таблице 3.1. В относительных единицах экспериментальная ошибка $((\Delta T - \Delta T_{calc})/\Delta T)$ составляет не более 5% для всех экспериментально исследованных образцов смешанных ингибиторов

Таблица 3.1 – Сравнение расчетных результатов с экспериментальными данными по температурному сдвигу для смешанного ингибитора «метанол – хлориды натрия и кальция»

$X_{\text{CH}_3\text{OH}}$, масс %	X_{NaCl} , масс%	X_{CaCl_2} , масс%,	ΔT , К	Метод эффективных концентраций		Метод средневзвешенных значений	
				ΔT_{calc} , К	Относительная погрешность, %	ΔT_{calc} , К	Относительная погрешность, %
10	10	-	10,1	10,35	2,49	9,53	5,64
20	10	-	15,6	14,77	5,27	16,04	2,82
10	-	10	9,1	9,50	4,46	8,85	2,75
20	-	10	14,1	14,28	1,29	13,98	0,78

Из сравнения следует, что корреляции (3.10) – (3.11) соответствуют экспериментальным данным в пределах погрешности по ΔT эксперимента в 5% до значения $\Delta T \sim 25$ °С. При этом корреляции с допустимой для практики погрешностью могут быть использованы вплоть до $\Delta T = 30$ °С. Этот диапазон полностью охватывает возникающие в расчётах значения ΔT , необходимые для систем сбора газа газовых и газоконденсатных месторождений.

Таким образом, для смесевых ингибиторов, содержащих метанол и электролиты, на практике могут использоваться два простых метода расчета сдвига температурной кривой гидратообразования в растворе ингибитора: метод аддитивности по эффективным концентрациям и метод средневзвешенных значений.

Аналогичная расчетная схема может использоваться для случая выноса скважинами минерализованных пластовых вод (что прогнозируется на месторождениях Восточной Сибири): необходимо вначале определить величину ΔT для пластовой воды, далее определить величину ΔT при использовании метанола (без учета пластовой воды), а затем использовать предложенные выше корреляции ΔT для смесового ингибитора.

Высокоминерализованные пластовые воды Восточных месторождений в основном состоят из хлорида натрия и кальция (в различных пропорциях) с небольшим содержанием других солей (это вопрос детальнее обсуждался в главе 1). В связи с этим для интересующих газовую промышленность составов пластовых вод очень хорошо подходит применение известного правила Здановского, позволяющего рассчитать активность воды в растворах смесей солей по экспериментальным данным только активности воды в растворах чистых солей. Подробно правило Здановского рассмотрено в [89]. В нашем случае для многокомпонентного солевого раствора (пластовой воды) целесообразно использовать правило Здановского, модифицированного для случая сдвига кривой гидратообразования. Модификация состоит в

следующем: если взять два раствора разных ингибиторов гидратообразования с одинаковым сдвигом ΔT кривой гидратообразования и смешать растворы в любых пропорциях, то полученный раствор смешанного ингибитора будет иметь тоже самое значение ΔT .

Особо следует отметить, что вышеприведенные расчеты по определению ΔT для гидратообразующих систем подходят и для расчета температуры замерзания $T_{зам}$ в случаях применения солевого и смешанного (метанол+пластовая вода) ингибитора для предупреждения льдообразования.

3.4 Определение метанолосодержания и влагосодержания при расчете расхода смешанного ингибитора гидратообразования применительно к месторождениям Восточной Сибири

Для расчета удельного расхода смесового (или смешанного) ингибитора необходимо также знать влаго- и метанолосодержание газа в равновесии с многокомпонентным ингибитором, включающим и метанол, и соли (электролиты) [31].

Анализ литературных данных и расчетных методик, используемых в программных продуктах, показал, что в рассматриваемых случаях могут быть получены простые термодинамические корреляции, в частности, основанные на введении выше использованного понятия эффективных концентраций компонентов смесового ингибитора при расчётах активностей воды и метанола в смесовом (метанольно-солевом) растворе.

Влагосодержание природного газа W , г/м³ достаточно точно может быть рассчитано по формуле, представленной в СТО Газпром [60]:

$$W = a_w W^0 \quad (3.12)$$

где: a_w – активность воды в водном растворе смесового ингибитора;

W^0 – влагосодержание природного газа при равновесии с чистой водой, г/м³.

Активность воды a_w может быть приближенно факторизована на два множителя по активности воды в бинарных растворах с эффективными концентрациями компонентов ингибитора \tilde{X}_{meth} и \tilde{X}_{salt} , рассчитываемых по соотношениям (3.9):

$$a_w = a_{w,meth} (\tilde{X}_{meth}) * a_{w,salt} (\tilde{X}_{salt}) \quad (3.13)$$

Соотношение (3.13) основано на том, что эффективная аддитивность по компонентам ингибитора сдвига температурной кривой гидратообразования ΔT соответствует мультипликативности по вкладам в общую активность воды в тройной системе активностей воды в бинарных растворах (т.е. для чистых ингибиторов). Это связано с тем, что имеет место связь ΔT с активностью воды a_w по формуле: $\Delta T = A * \ln a_w$ через где A - эмпирический коэффициент). Погрешность формулы (3.13) в худших случаях (высокие концентрации

компонентов ингибитора в отработанном его растворе) может быть оценена в 3-4%, а в среднем не превышает 1-2%.

Метод средневзвешенных значений также может быть применим для расчета a_w – активности воды, аналогично использования формулы (3.11). Формула для расчета будет иметь вид:

$$a_w = a_{w, meth} (M) \frac{M_{meth}}{M} + a_{w, salt} (M) \frac{M_{salt}}{M} \quad (3.14)$$

Что касается активности воды в бинарных растворах ингибиторов, то она может быть рассчитаны в рамках методик, приведенных в СТО [60] для водометанольного раствора и для раствора этиленгликоля. Тогда как расчет активности воды в солевом растворе (смеси различных солей) рекомендуется проводить по правилу Здановского. При отсутствии конкретных данных по составу солевого раствора активность воды может быть оценена с хорошей точностью даже по его общей минерализации [26].

Влагосодержание газа W^0 при его равновесии с чистой водой приближенно рассчитываются с использованием соотношения [60]:

$$W^0 = 750,347 \cdot \frac{P_{s,w}}{P} \cdot \exp \left[\frac{P}{RT} (V_w + 2 \beta_w) \right] \quad (3.15)$$

где 750,347 – коэффициент для пересчета молярной доли воды в единицы измерения влагосодержания, г/м³;

$P_{s,w}$ – давление насыщенного пара воды при заданной температуре, МПа;

V_w – молярный объем водной фазы, слабо зависящий от температуры и давления, равный 18,4 см³/моль;

β_w – эмпирический параметр, зависящий от температуры и состава газа, определяющийся по расчетному влагосодержанию газа, см³/моль;

$R = 8,31446$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;

Для удобства проведения последующих расчетов (см. глава 4) нами рассчитаны зависимости от температуры параметра β_w для системы, «чаяндинский газ – вода»:

$$\beta_w = \exp(7,6137 - 0,01342 \cdot T), \quad (3.16)$$

и для системы «ковыктинский газ – вода»:

$$\beta_w = \exp(7,7110 - 0,01342 \cdot T). \quad (3.17)$$

Поскольку в ходе разработки месторождения температура в продуктивном горизонте практически не меняется, достаточно учитывать только зависимость W от давления. Такие

корреляции по расчетным данным для трех продуктивных горизонтов Чаяндинского НГКМ приведены в нашей работе [32].

Метанолосодержание газа Q , г/м³ при равновесии с ВМР может быть рассчитано по формуле, аналогичной (3.12):

$$Q = a_{meth} Q^0 \quad (3.18)$$

где a_{meth} – активность метанола в ВМР.

Для смесового ингибитора расчет проводится при эффективном значении концентрации метанола: $a_{meth} = a_{meth}(\tilde{X}_{meth})$;

Q^0 – метанолосодержание природного газа при равновесии с чистым метанолом, г/м³.

Величина Q^0 рассчитывается по уравнению [60], аналогичному формуле (3.15):

$$Q^0 = 1331,9 \cdot \frac{P_s^m}{\varphi_m P} \cdot e^{\frac{V_m^m(P-P_s^m)}{RT}} \quad (3.19)$$

где 1331,9 г/м³ – коэффициент перевода безразмерной величины в единицы измерения метанолосодержания;

T – температура, К;

P_s^m – давление насыщенного пара метанола при заданной температуре, МПа;

V_m^m – молярный объем метанола, слабо зависящий от температуры и давления, равный 38,5 см³/моль;

φ_m – эмпирический параметр, зависящий от температуры и давления, определяемый по известному метанолосодержанию газа.

Также проведен расчет параметра $\varphi_m = \varphi_m(T)$ и получены соответствующие корреляции для системы «чаяндинский газ – метанол»:

$$\varphi_m = \exp(5,8286 - 0,00443 \cdot T) \quad (3.20)$$

и для системы «ковыктинский газ – метанол»:

$$\varphi_m = (-2,686 \cdot 10^{-4}T + 1,287) + (4,714 \cdot 10^{-4}T - 0,1744)P + (-1,460 \cdot 10^{-5}T + 5,045 \cdot 10^{-3})P^2 \quad (3.21)$$

Таким образом, выше были предложены простые приближенные корреляции для определения всех термодинамических соотношений, необходимых для расчета минимально-необходимого удельного расхода ВМР (в скважинах и системах сбора газа) с учетом выноса пластовой минерализованной воды.

3.5 Определение условий «высаливания» метанолом минеральных солей из пластовой воды

В технологических процессах добычи природного газа смешение метанола со слабоминерализованной пластовой водой обычно не приводит к выпадению твердых солевых осадков (как например, на газовых и газоконденсатных месторождениях Западной Сибири из-за низкой минерализации пластовых вод). Однако пластовые воды газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений Восточной Сибири являются высокоминерализованными. Поэтому одним из возможных технологических осложнений при использовании концентрированных водных растворов метанола для предупреждения гидратообразования в системах добычи газа является выпадение солей из водометанольных растворов при смешении с высокоминерализованной пластовой водой и последующее их отложение в промысловом технологическом оборудовании.

Надо отметить, что указанная проблема не характерна для начального периода разработки Чайнинского НГКМ и Ковыктинского ГКМ, однако в перспективе, при появлении в продукции скважин пластовой минерализованной воды её смешивание с концентрированным метанолом может приводить к рискам солеотложения в НКТ и системах сбора газа.

В связи с этим рассмотрим детально вопрос совместимости метанола и пластовых вод. Растворимость ряда солей, присутствующих в пластовых водах, в чистом метаноле существенно ниже, чем в чистой воде, поэтому при высокой минерализации пластовой воды при её смешении с концентрированными водными растворами метанола существуют риски выпадения твердой фазы. Например, растворимость NaCl в чистой воде при температуре 25°C составляет 36 г на 100 г воды, в чистом метаноле растворимость NaCl составляет 1,4 г на 100 г метанола, т. е. практически в 20 раз меньше.

Проблема предупреждения выпадения солей при смешивании пластовой воды и метанола (или ВМР) принципиально может быть решена использованием в технологическом процессе добычи газа ингибиторов солеотложения (такая технология часто используется в практике нефтедобычи). Однако для газоконденсатных скважин более простым и экономически эффективным решением может оказаться переход на применение в технологии предупреждения гидратообразования не концентрированных растворов метанола (95 – 99 масс. %), а ВМР с более низким содержанием метанола, при этом уже становится термодинамически невозможным выпадение солей. Практически это означает, что для типичных технологических условий необходимо подобрать концентрацию метанола в ВМР, отвечающую требованию его «совместимости» с пластовой высокоминерализованной водой, т.е. соблюдению требования невыпадения солевого осадка. Здесь прежде всего имеет значение состав воды в пласте. Как

показывают данные по химическому составу (глава 1), основными компонентами минерализованной пластовой воды Восточных месторождений являются хлориды натрия, калия, магния и кальция.

Собранные по литературным источникам экспериментальные данные по двойным и тройным системам, т.е. по растворимости солей хлоридов в воде, метаноле и в ВМР представлены в таблицах 1–3 Приложения Д. Следует отметить, что экспериментальных данных по растворимости солей в четверных системах (две соли – вода – метанол) в литературе не было обнаружено вообще. На основе данных (Приложение Д), ниже проведены термодинамические расчеты возможности выпадения осадка при смешивании раствора каждой соли с ВМР в диапазоне температур от -5 до +25 °С.

Как отмечалось выше, в чистом метаноле растворимость солей существенно ниже по сравнению с чистой водой: для CaCl_2 в ~2 раза ниже, для MgCl_2 в 3 раза ниже, а для NaCl и KCl в 20 и 50 раз ниже, соответственно. При переходе к водо-метанольным растворам растворимость солей меняется нелинейно в зависимости от содержания метанола в ВМР (рисунок 3.4. Однако в целом, эффект влияния температуры незначительный. Растворимость CaCl_2 слегка увеличивается при повышении содержания метанола в ВМР от 0 до ~50 масс. %. Но при дальнейшем увеличении доли метанола растворимость уменьшается в два раза до 24 масс. %. Аналогичное поведение наблюдается для хлорида магния.

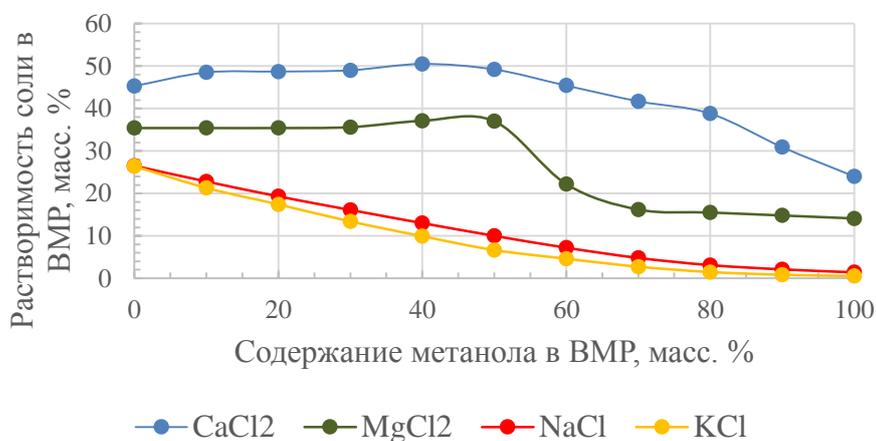


Рисунок 3.4 – Зависимость растворимости хлоридов от состава ВМР при температуре 25 °С

При добавлении чистого метанола (на основе данных приложения Д) к насыщенному раствору хлорида кальция или магния выпадение осадка (высаливание) принципиально невозможно, поскольку концентрация соли в системе (за счет смешивания с метанолом) всегда будет ниже, чем на линии насыщения.

Таким образом, выпадение твердой фазы при смешивании минерализованной воды с метанолом может быть связано только с высоким содержанием в ней хлоридов натрия и калия. Но надо иметь ввиду, что содержание хлорида калия в пластовых водах примерно в десять раз меньше, чем хлорида натрия, поэтому риски осаждения имеют место практически только для галита.

По результатам проведенного термодинамического анализа совместимости пластовой воды и ВМР можно сделать следующие выводы.

Собраны и проанализированы имеющиеся экспериментальные данные по растворимости основных компонентов минерализованных пластовых вод (хлоридов кальция, магния, натрия и калия) в воде, метаноле и ВМР. Эти данные показывают, что CaCl_2 и MgCl_2 хорошо растворимы в метаноле и ВМР, и не выпадают в осадок из насыщенного водного раствора при смешении с любым количеством метанола. В то время как NaCl и KCl малорастворимы в метаноле, поэтому они могут выпадать в осадок при смешении пластовой воды как с чистым метанолом, так и с его достаточно концентрированными растворами.

Насыщенный раствор хлорида натрия гарантированно не образует твердой фазы при смешении с ВМР с содержанием метанола менее 55 масс. %. При смешении с чистым метанолом максимальная концентрация NaCl в водном растворе, не приводящая к выпадению осадка, составляет 13 – 16 масс. %. Хлорид калия менее растворим в чистом метаноле, однако из-за низкого содержания калия в пластовой воде риски его выпадения практически отсутствуют.

Таким образом, при наличии высокоминерализованной пластовой воды в продукции скважин нецелесообразно использовать чистый метанол (95-98 масс. %) как ингибитор гидратообразования и необходимо подобрать концентрацию метанола в ВМР для конкретных составов пластовых вод, когда выпадение солей (в нашем случае - галита) становится по термодинамическим соображениям невозможно.

Перейдем далее к количественному расчету выпадения твердой фазы при смешении метанола с минерализованной водой.

Для системы, содержащей только одну растворенную соль, ее осаждение метанолом может быть рассчитано по данным таблицы 3 приложения Д. В качестве примера рассмотрим смешение 100 г насыщенного раствора NaCl с чистым метанолом при комнатной температуре. До добавления метанола концентрация хлорида натрия в насыщенном растворе составляла $X_0 = 26,5$ масс. % (т.е. 26,5 г в 100 г раствора). После добавления чистого метанола концентрация NaCl (обозначим ее через X) уменьшается и рассчитывается как

$$X = X_0 \frac{100}{100 + m_M} \quad (3.20)$$

где m_M – масса добавленного метанола, г. В то же время падает и растворимость соли в ВМР, т.е. максимально-возможная концентрация NaCl в растворе. Сравнивая общее содержание соли в системе X с ее растворимостью в ВМР заданного состава X_0^M , получаем массу выпавшего осадка (г):

$$m_o = (X - X_0^M) \frac{X_0}{X} = (X - X_0^M) \frac{100 + m_M}{100} \quad (3.21)$$

Если $X < X_0^M$ и m_o формально получается отрицательным, значит выпадения осадка не происходит и следует принять $m_o = 0$. Результаты проведенных по этой схеме расчетов смешивания насыщенного водного раствора хлорида натрия с чистым метанолом представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Изменение концентрации NaCl при разбавлении чистым метанолом 100 г насыщенного раствора NaCl и масса выпавшего осадка

Содержание метанола в ВМР, масс. %	Растворимость NaCl, X_0^M , масс. %	Масса добавленного метанола, m_M , г	Содержание NaCl в системе, X , масс. %	Масса осадка NaCl, m_o , г
0	26,5	0,00	26,50	0,00
10	22,8	8,17	24,50	1,84
20	19,3	18,38	22,39	3,65
30	16,1	31,50	20,15	5,33
40	13	49,00	17,79	7,13
50	10	73,50	15,27	9,15
60	7,2	110,25	12,60	11,36
70	4,8	171,50	9,76	13,47
80	3,1	294,00	6,73	14,29

Аналогичным образом, используя экспериментальные данные таблицы 3 Приложения Д, можно проанализировать возможность выпадения осадка уже из не насыщенного раствора NaCl (принимая, что исходное содержание соли X_0 в водном растворе ниже уровня насыщения, т.е. $X_0 < 26,5$ масс. %) или/и при добавлении не только чистого метанола, а его водных растворов (ВМР). Проведенные расчеты содержания NaCl при разбавлении водного раствора соли ВМР показали, что условию невыпадения осадка из насыщенного ($X = 26,5$ масс. %) раствора NaCl соответствует

использование 55 %-ной ВМР. При разбавлении раствора NaCl чистым метанолом в любых соотношениях условием невыпадения осадка отвечает содержание соли $X_0 = 13$ масс. % в исходном растворе (если соотношение водного раствора и добавленного метанола не превышает 1: 1, то невыпадению осадка отвечает концентрация NaCl $X_0 = 16$ масс. %).

На качественном уровне можно ожидать, что при использовании ВМР с концентрацией метанола выше 55 масс. % потенциально возможно выпадение осадка при смешивании с насыщенными по хлориду натрия пластовыми водами. Однако в данном случае наблюдается увеличение расхода метанола, поэтому необходимо выявить зависимости по высаливанию минеральных солей чистым метанолом и ВМР от общей минерализации и, в частности, оценить предельно допустимую минерализацию пластовой воды, смешение которой с ВМР не приведет к выпадению осадка. Для этого надо рассмотреть дополнительное влияние хлоридов кальция и магния на условия выпадения хлорида натрия из пластовой воды при добавлении ВМР.

Проанализируем растворимость нескольких солей в воде, рассмотрев тройную систему: вода (1) – CaCl₂ (2) – NaCl (3).

Для описания экспериментальных данных по растворимости хлорида натрия в водном растворе хлорида кальция была получена эмпирическая формула (калиброванная по экспериментальным данным)

$$x'_3 = x_3 \cdot \left[1 - x'_2 \left(1 + \frac{n \cdot 18}{111} \right) \right] \quad (3.22)$$

где x'_3 – массовая доля хлорида натрия в тройной системе;

x'_2 – заданная массовая доля хлорида кальция в тройной системе;

x_3 – растворимость хлорида натрия в водном растворе (26,5 масс. % при комнатной температуре);

$n = 13,5$ – среднее число молекул воды, приходящихся на единицу CaCl₂ в тройном растворе. Сравнение данных по совместной растворимости CaCl₂ и NaCl представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Равновесный состав тройной системы вода – CaCl_2 – NaCl (масс. %) по данным публикации [2] и полученный по формуле (3.22)

CaCl_2	Данные [2]		формула (3.22)	
	NaCl	H_2O	NaCl	H_2O
0	26,5	74,4	26,5	73,5
5	21,5	73,5	22,3	72,7
10	17,5	72,5	18,0	72,0
20	9,6	70,4	9,6	70,4
25	6,3	68,7	5,4	69,6
30	3,4	66,6	1,1	68,9
35	2,0	63,0	-	-
40	1,5	58,5	-	-
45,3	1,2	53,5	-	-

Формула (3.24) справедлива для систем с содержанием CaCl_2 до 25 масс. %.

Результаты сравнения экспериментальных данных с рассчитанными по уравнению (3.22) представлены на рисунке 3.5.

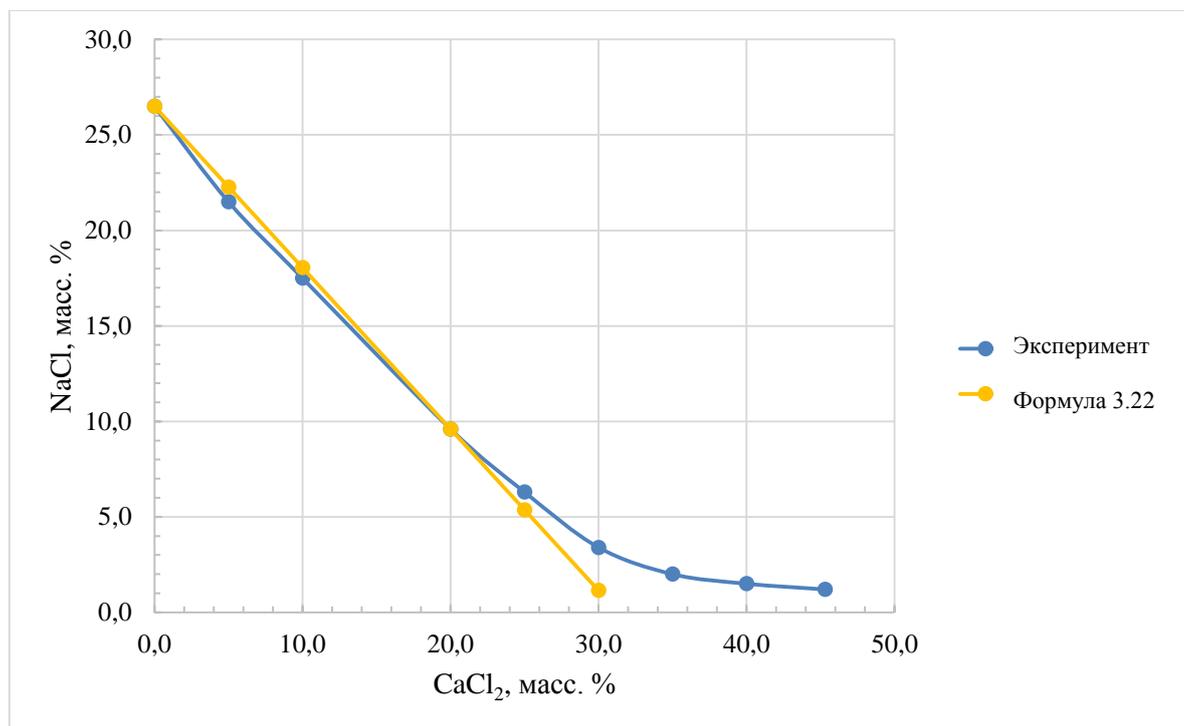


Рисунок 3.5 – Сравнение данных по растворимости для тройной системы «вода – CaCl_2 – NaCl »

Дальнейшая задача состоит в прогнозировании растворимости солей в ВМР. Поскольку данные по растворимости смеси солей в метаноле и в ВМР в литературе не были найдены, можно приблизительно оценить высаливание NaCl метанолом или ВМР из системы "вода – CaCl_2 – NaCl "

по данным о равновесном составе тройного водного раствора и растворимости хлорида натрия в метаноле.

Расчет предельной общей минерализации M_0 (г/кг) для тройной системы, при которой не происходит выпадения рассчитывается по формуле

$$M_0 = 10 \cdot (1 + N) \cdot x'_3 \cdot \frac{x_3^{\text{пред}}}{x_3} \quad (3.23)$$

N – массовое соотношение $\text{CaCl}_2 : \text{NaCl}$;

x'_3 – предельная концентрация хлорида натрия в тройном растворе при данном N ;

x_3 – предельная концентрация хлорида натрия в бинарном растворе ($x_3 = 26,5$ масс. % при комнатной температуре);

$x_3^{\text{пред}}$ – предельная концентрация хлорида натрия в бинарном растворе, не приводящая к выпадению осадка при смешении с любым количеством ВМР заданного состава (выражается в масс. %).

Рассмотрим выпадение осадка NaCl из воды, содержащей хлориды кальция и натрия в соотношении 1:1 в концентрации 14 масс. % (что суммарно соответствует общей минерализации раствора в 340 г/л). Плотность растворов CaCl_2 и NaCl при $T = 20$ °С в зависимости от концентрации соли представлена на рис. 3.6. По графику можно приблизительно перевести минерализацию воды, выраженную в масс. % в единицы г/л. Масса исходного солевого раствора составляет 100 г. Массовый состав: CaCl_2 – 14 %, NaCl – 14 %, вода – 72 %. Данная концентрация солей практически отвечает условию насыщения по NaCl , т.е. достичь большей минерализации при данном соотношении солей невозможно. Поскольку насыщенный раствор хлорида натрия не осаждается при использовании 55 % ВМР, можно ожидать, что NaCl не будет выпадать из тройной системы данного состава при смешении с ВМР, содержащей 55 масс. % метанола. В то же время чистый метанол не осаждает 13 %-ный раствор хлорида натрия, что отвечает составу CaCl_2 – 7 %, NaCl – 7 %, вода – 86 % для тройной смеси. Результаты расчетов показаны на рисунке 3.6.

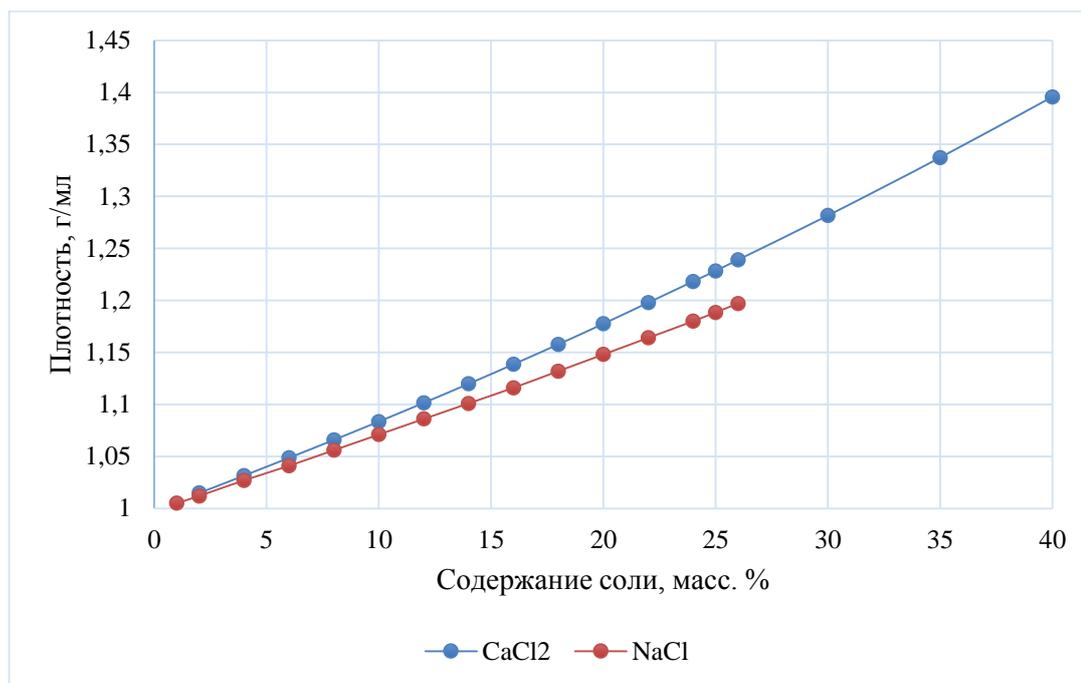


Рисунок 3.6 – Плотность водных растворов CaCl₂ [35] и NaCl [58] при T = 20 °C

Анализ состава пластовых вод Чаяндинского НГКМ и Ковыктинского ГКМ показал, что массовое соотношение ионов Na⁺ и Ca²⁺ может доходить до 1: 2 (обычно пропорция содержания ионов натрия к ионам кальция ближе к 1: 1). В связи с этим в качестве пессимистического сценария рассмотрим условия выпадение осадка галита при смешении ВМР с модельной водой, содержащей 9,5 масс. % NaCl и 19 масс % CaCl₂ (т.е. 28,5 масс. %, что соответствует общей минерализации 355 г/л). Пересчет на чистый метанол по формулам (3.22-3.23) показывает, что невыпадению осадка будет отвечать состав 4,8 масс. % NaCl и 9,5 масс % CaCl₂, что отвечает общей минерализации 190 г/л.

На рисунке 3.7 представлены кривые невыпадения осадка при смешении модельной воды с заданным соотношением NaCl: CaCl₂ и различной минерализацией с ВМР разного состава. Область над кривой отвечает возможности осаждения галита, а в области под кривыми выпадения осадка не происходит.

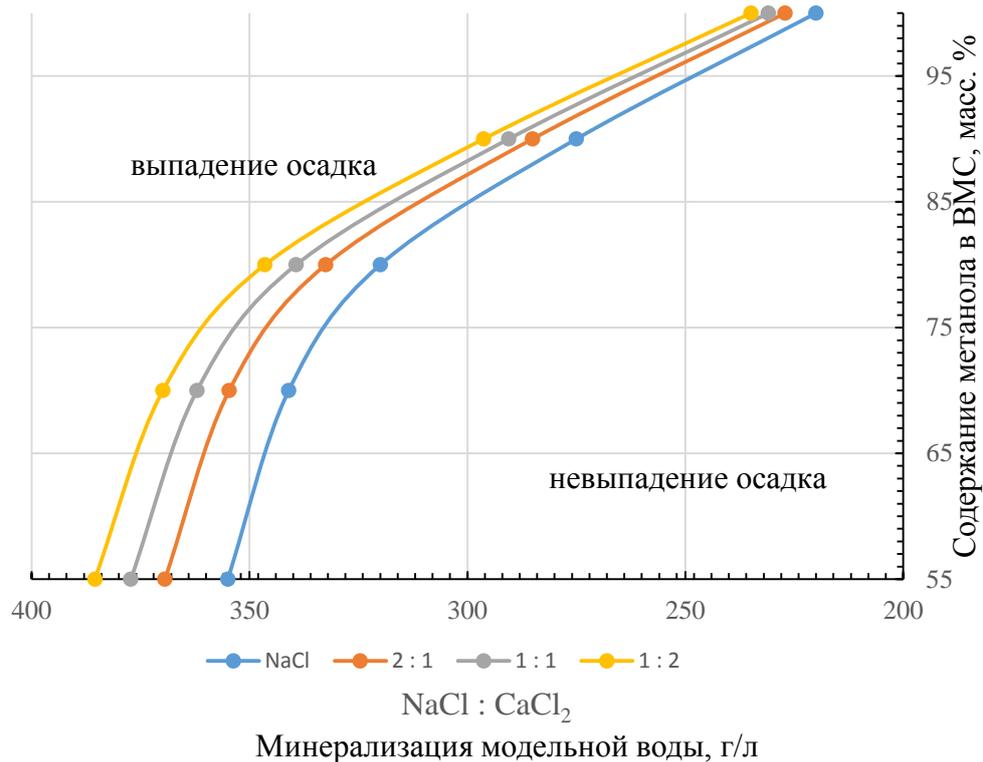


Рисунок 3.7 – Кривые осаждения солей ВМР в зависимости от минерализации воды, содержащей NaCl и CaCl₂ в различных соотношениях. Точки под кривой отвечают невыпадению осадка

Получены качественные зависимости по осаждению хлорида натрия метанолом и ВМР от минерализации воды для системы "ВМР – NaCl – CaCl₂".

Анализ модельной пластовой воды, содержащей NaCl и CaCl₂, показал, что для минерализации Чайнинского НГКМ ниже 360 г/л выпадения осадка не происходит при использовании ВМР с содержанием метанола 75-80 масс. %, тогда как для Ковыктинского ГКМ допустимо использование ВМР с концентрацией метанола 80-85 масс. % и ниже.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

1. На основе полученных автором результатов [21] вопрос предупреждения льдообразования включен в новую редакцию СТО [60] для месторождений Западной Сибири. В частности, уточнены параметры расчета сдвига температурной кривой гидратообразования в случае применения метанола и слабоминерализованной пластовой воды.

2. В ходе проведенных исследований выполнено уточнение ряда параметров, входящих в состав формул для расчета сдвига кривой гидратообразования, влагосодержания газа и его метанолосодержание при использовании как чистого метанола, так и при его смешении с сильно

минерализованными пластовыми водами месторождений (т.е. получены простые и удобные в практическом отношении корреляции в случае использования смесевых ингибиторов).

3. Насыщенный раствор хлорида натрия не образует твердой фазы при смешении с ВМР с содержанием метанола менее 55 масс. %. При смешении с чистым метанолом максимальная концентрация NaCl (как основного компонента пластовых вод Восточных месторождений) в водном растворе, не приводящая к выпадению осадка, составляет 13-16 масс. %. Хлорид калия мало растворим в чистом метаноле, однако из-за низкого содержания калия в пластовой воде Восточных месторождений риски его выпадения практически отсутствуют.

4. Получены качественные зависимости по осаждению хлорида натрия метанолом и ВМР от минерализации воды для системы "ВМР – NaCl – CaCl₂". Анализ пластовой воды, содержащей NaCl и CaCl₂, показал, что для минерализации пластовых вод Чаяндинского НГКМ выпадение осадка не происходит при использовании ВМР с содержанием метанола 70-80 масс. %, а для Ковыктинского ГКМ при концентрации метанола в ВМР 80-85 масс. % и ниже.

4. ОСОБЕННОСТИ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

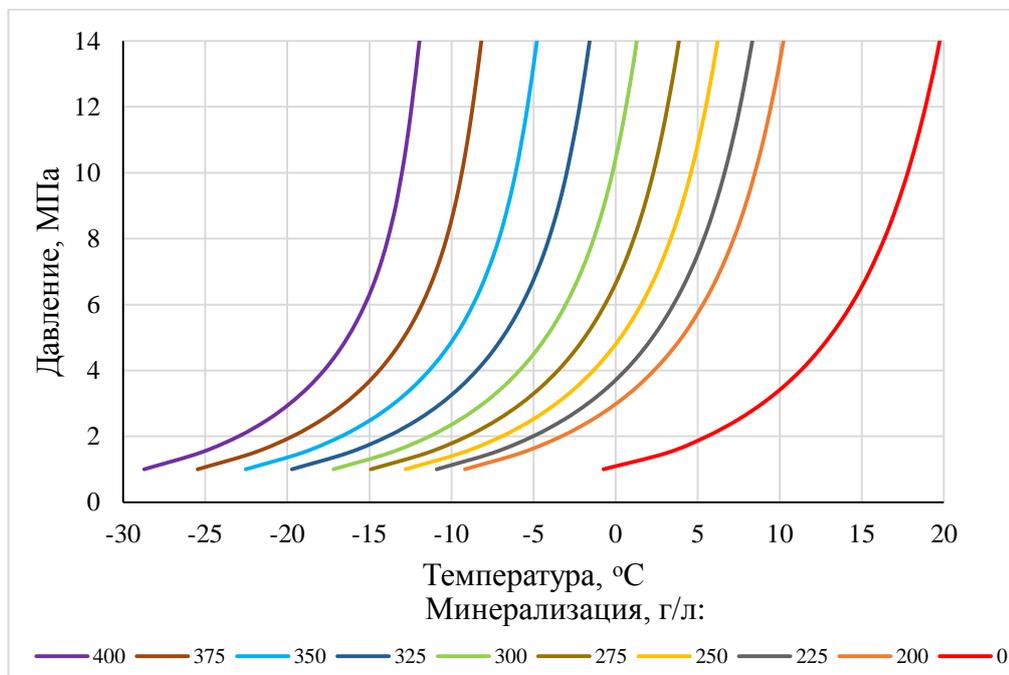
В третьей главе мы рассмотрели термодинамические особенности расчета расхода ингибиторов гидратообразования, включая смесевые составы. Ниже мы переходим к обсуждению особенностей процесса гидратообразования в ПЗП и НКТ скважин, а также к расчетам удельного расхода ингибиторов для типовых ситуаций применительно к Восточным месторождениям.

4.1 Особенности гидратообразования в призабойной зоне пласта месторождений Восточной Сибири

Условия гидратообразования в ПЗП месторождений Восточной Сибири с учетом минерализации остаточных вод коллектора впервые изучались в [23].

С практической точки зрения для определения условий гидратообразования для Чаюдинского НГКМ и Ковыктинского ГКМ достаточно использовать усредненный состав пластового газа по горизонтам. Условия гидратообразования пластового газа в зависимости от минерализации пластовых вод в коллекторе ботубинской залежи Чаюдинского НГКМ приведены на рисунке 4.1 (а), в коллекторе парфеновского горизонта Ковыктинского ГКМ 1 (б) (расчет выполнен по уравнению состояния CPA и параметризации модели газогидратной фазы по данным специалистов Heriot-Watt University).

(а)



(б)

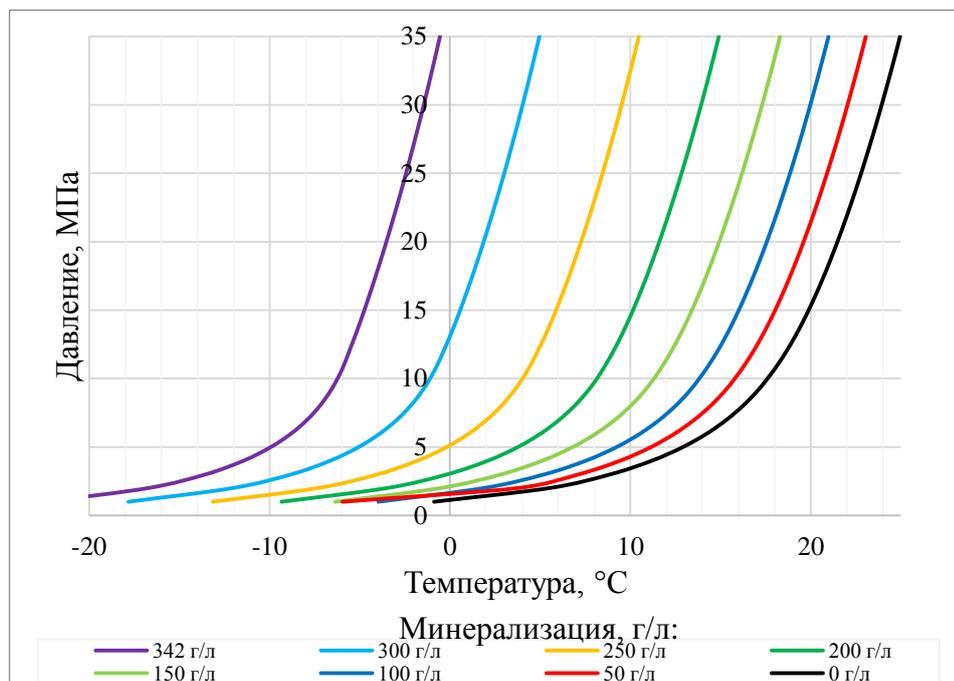


Рисунок 4.1 – Влияние минерализации пластовой воды на трехфазное равновесие «пластовый газ – минерализованная вода – гидрат» Чаяндинского НГКМ (а) и Ковыктинского ГКМ (б)

Расчеты, представленные на рисунке 4.1 выполнены без учета влияния пористой среды на условия образования гидратов. Однако помимо минерализации воды в коллекторе на сдвиг условий гидратообразования оказывает влияние и пористая среда. Вода в пористой среде изменяет свои термодинамические свойства, тем самым изменяются и условия гидратообразования. Ощутимое влияние пористой среды имеет место при достаточно низком содержании остаточной воды (нескольких процентов от порового объема). По имеющимся данным содержание остаточной воды в коллекторах Чаяндинского НГКМ И Ковыктинского ГКМ составляет ~15 % от порового объема, поэтому влиянием пористой среды можно в хорошем приближении пренебречь. Разумеется, для конкретизации этого вопроса потребуются дополнительные исследования активности воды от влажности образцов кернов.

Из проведенных выше расчетов условий гидратообразования в минерализованной остаточной воде можно сделать следующие качественные выводы:

- если бы остаточная вода в коллекторе была пресной, то залежи Чаяндинского НГКМ находились бы в гидратном состоянии (при пластовом давлении 13,3 МПа гидраты появились бы уже при температуре 20 °С и ниже, в то время как температура в залежах в среднем составляет 10...12 °С), в случае Ковыктинского ГКМ при пластовом давлении 25,4 МПа появление гидратов возможно при температуре 23 °С и ниже, в то время как температура в залежах в

среднем составляет 56 °С, соответственно гидратообразование в ПЗП Ковыктинского газоконденсатного месторождения невозможно;

- при минерализации пластовой воды в продуктивном горизонте на уровне 350 г/л гидраты в пласте Чаяндинского НГКМ могут появиться только при температурах ниже минус 5 °С, а в пласте Ковыктинского ГКМ минус 2 °С.

Эти выводы относятся только к пластовым условиям и не отражают состояние призабойной зоны пласта, т.к. депрессия на пласт приводит к тому, что температура газа на забое скважины становится ниже пластовой, а выпадение конденсационной воды из газа снижает минерализацию остаточной воды. Депрессия на пласт в газовых скважинах приводит к дросселированию газа в призабойной зоне пласта с его охлаждением вследствие эффекта Джоуля–Томпсона, т.е. в ПЗП имеет место неизотермическая фильтрация газа с дополнительными эффектами, связанными с минерализацией остаточной воды в коллекторе. Неизотермическая фильтрация газа впервые исследована в классических работах [43, 70, 72], продолжена в [5, 20, 62] и во многих других работах. Вследствие неизотермической фильтрации газа и снижения минерализации из-за конденсации воды процесс гидратообразования в ПЗП низкотемпературных месторождений, включая Чаяндинского НГКМ, в принципиальном отношении становится термодинамически возможным.

Моделирование процесса гидратоотложения в ПЗП впервые применительно к скважинам Мессояхского газового месторождения было выполнено в е 70-х гг. в работах Коротаева Ю.П., Зотова Г.А. и Тупысева М.К. [37, 68]. В зоне дренирования скважин пластовая температура всего на пару градусов превышала температуру гидратообразования. Тогда как термодинамика газового потока в призабойной зоне при высокой минерализации остаточной воды в низкотемпературном коллекторе впервые исследована Истоминым В.А. и Федуловым Д.М. в работе [26]. Авторами показано, что необходимо детально учитывать физико-химические процессы теплообмена в ПЗП. При снижении температуры газа в ПЗП происходит выпадение из дросселирующегося газа конденсационной воды, что приводит к снижению минерализации остаточной воды. При этом в начальный период эксплуатации скважины происходит частичная осушка пластового газа в ПЗП. При постоянной депрессии на пласт процесс конденсации воды из газа постепенно прекращается, и система приходит в стационарное состояние: устанавливается распределение минерализации остаточной воды по радиусу от скважины, а влагосодержание газа на забое становится равным равновесному влагосодержанию газа в пласте. Следовательно, с течением времени при выходе на квазистационарный режим призабойная зона пласта перестает дополнительно осушать дросселирующийся пластовый газ.

Для нас важно, что при высоких депрессиях из-за конденсации воды из дросселирующегося в ПЗП газа минерализация остаточной воды вблизи забоя скважины понижается вплоть до попадания термобарических параметров на линию гидратообразования (в случае Чаяндинского НГКМ, минерализация остаточной воды может понизиться примерно до 200 г/л в соответствии с графиками рисунка 1а) [65]. При дальнейшем увеличении депрессии на пласт в окрестности скважины появляется зона гидратообразования, тогда как на большем расстоянии от скважины процесс разбавления остаточной воды в коллекторе прекращается (за счет прекращения выпадения конденсационной воды).

Моделирование данного процесса применительно к коллекторам Чаяндинского НГКМ для радиального течения газа впервые выполнено в работе [31] с учетом термодинамических результатов [26] в предположении равномерной радиальной фильтрации газа в ПЗП. Безгидратная депрессия на пласт может быть условно разделена для начальной стадии эксплуатации скважины и для длительно работающей скважины. Это разделение связано с тем, что с течением времени наблюдается понижение остаточной воды в ПЗП, соответственно, для длительно работающей скважины безгидратная депрессия будет ниже, чем на начальном периоде эксплуатации. На рисунке 4.2 приведена номограмма безгидратной депрессии для скважины Чаяндинского НГКМ при длительной эксплуатации, построенная в соответствии с методикой [23] в узком диапазоне пластовых температур [30] при начальном пластовом давлении 13,24 МПа. Значения безгидратной депрессии зависят от минерализации остаточных вод в коллекторе пласта, а также пластовых температуры и давления.

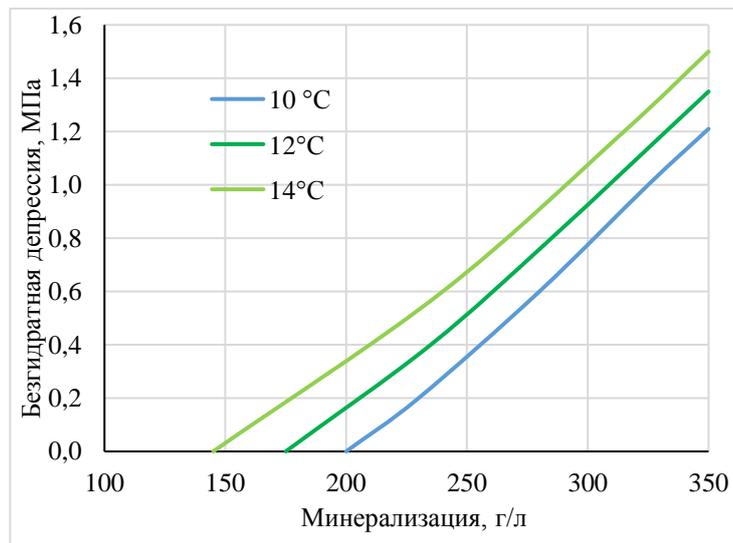


Рисунок 4.2 – Зависимость безгидратной депрессии для длительно работающих скважин Чаяндинского НГКМ от минерализации пластовых вод и различных пластовых температур

Из представленных данных на рис. 4.2 видно, что при пластовой температуре 10°C, пластовом давлении 13 МПа и минерализации остаточной воды в коллекторе в диапазоне 320 - 350 г/л безгидратная депрессия составляет 1,2 МПа. Но при увеличении температуры пласта с 10 °С до 12 °С наблюдается увеличение безгидратной депрессии на 0,2 МПа, а при снижении температуры пласта до 9°C она уменьшается на 0,1 МПа. В тоже время для пластовой температуры 12 °С и исходной минерализации равной 250 г/л безгидратная депрессия составит только 0,5 МПа.

Таким образом для длительно работающих скважин Чаяндинского НГКМ значения безгидратной депрессии составляют ориентировочно 1,2 МПа. Что же касается вновь вводимых в эксплуатацию скважин, то здесь стоит использовать термин «кратковременно допустимые депрессии на пласт», особенно в отношении газодинамических исследований (примерно в два-два с половиной раза, - этот вывод можно сделать при рассмотрении данных на рисунке 4.1(а) и построения линии изоэнтальпы – Р,Т линии дросселирования газа).

4.2 Особенности гидратообразования в стволах скважин месторождений Восточной Сибири

До начала разработки Восточных месторождений образование гидратов в стволах газовых и газоконденсатных скважин при рабочих термобарических режимах было довольно редким явлением. Но аномальные термобарические условия месторождений Восточной Сибири приводят к появлению гидратов в стволах скважин.

Рассмотрим особенности термобарических режимов газодобывающих скважин Чаяндинского НГКМ и Ковыктинского ГКМ. Профили типичных добывающих скважин представлены на рисунке 4.3.

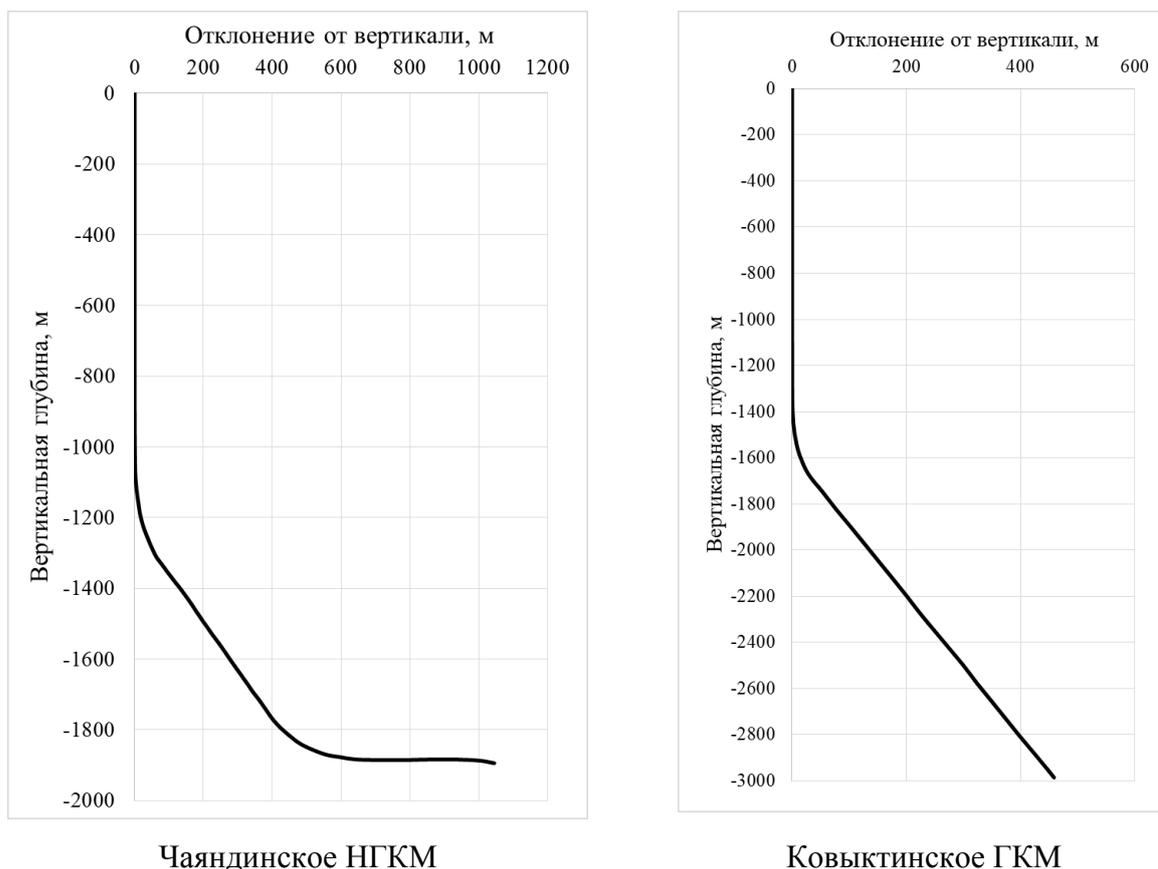


Рисунок 4.3 – Профиль ствола эксплуатационной скважины месторождений
Восточной Сибири

Для Чаяндинского месторождения вертикальная часть ствола составляет ~ 1000 м, а полная глубина – $1700 \div 1900$ м, в то время как для Ковыктинского месторождения вертикальная часть – 1400 м, а полная глубина – до 3250 м.

Для месторождений Восточной Сибири наблюдается слабо выраженный теплообмен скважин с горными породами (особенно для низкотемпературных месторождений), вариации геотермического градиента по площади месторождения почти не влияют на термобарические условия в стволе работающей скважины (больше зависят от дебита скважины, диаметра лифтовой трубы и фильтрационных коэффициентов a и b). В связи с этим температура и давление вдоль ствола скважины фактически связаны уравнением политропы, где показатель политропы зависит от дебита и при повышении дебита скважины стремится к показателю изоэнтальпы [29].

Условия образования гидратов в стволах эксплуатационных скважин Восточных месторождений определяются и термобарическим режимом скважины, и влагосодержанием газа на забое скважины. На забой, длительно работающей с безгидратной депрессией скважины, газ поступает с равновесным влагосодержанием газа в пласте (влагосодержание газа определяется

равновесием природного газа с сильно минерализованной остаточной водой в залежи). Равновесное влагосодержание пластового газа разных продуктивных горизонтов Чаяндинского НГКМ немного различается, это связано с различиями в термобарических параметрах залежей и различной минерализацией остаточной воды в коллекторе. Равновесное влагосодержание пластового газа с учетом минерализации пластовой воды на начальный период разработки Чаяндинского НГКМ составляет 90-120 г/1000 м³, для Ковыктинского ГКМ – 600-630 г/1000 м³. Например, 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 сеноманских залежей Западной Сибири.

На текущий момент газ в стволе скважин месторождений Восточной Сибири не контактирует с минерализованной водой, поскольку не наблюдается выноса пластовой воды с забоя скважины. Если депрессия на пласт не превышает безгидратную (примерно до 1,2 МПа), то газ поступает из призабойной зоны пласта подсушенным (т.к. был в равновесии с сильно минерализованной водой) и поэтому нижняя часть ствола скважины будет работать в режиме отсутствия конденсации водной фазы. Затем газ,двигающийся далее к земной поверхности, попадает в зону конденсации паров воды.

Для термобарических профилей НКТ скважин Чаяндинского месторождения Проведенные термодинамические расчеты показали, что гидраты могут выпадать непосредственно из газовой фазы, минуя выпадение капельной влаги. Тогда как для Ковыктинского месторождения ситуация оказывается прямо противоположной: сначала в скважине наблюдается выпадение капельной влаги, и далее, выше по стволу скважины становится возможным появление гидратов из капельной влаги.

По усредненным компонентным составам газа Чаяндинского НГКМ были рассчитаны кривые гидратообразования для двухфазного равновесия «газ с парами воды – гидрат», представленные на рисунке 4.4, а для Ковыктинского ГКМ для трехфазного равновесия «газ-вода-гидрат», представленные на рисунке 4.5, соответственно.

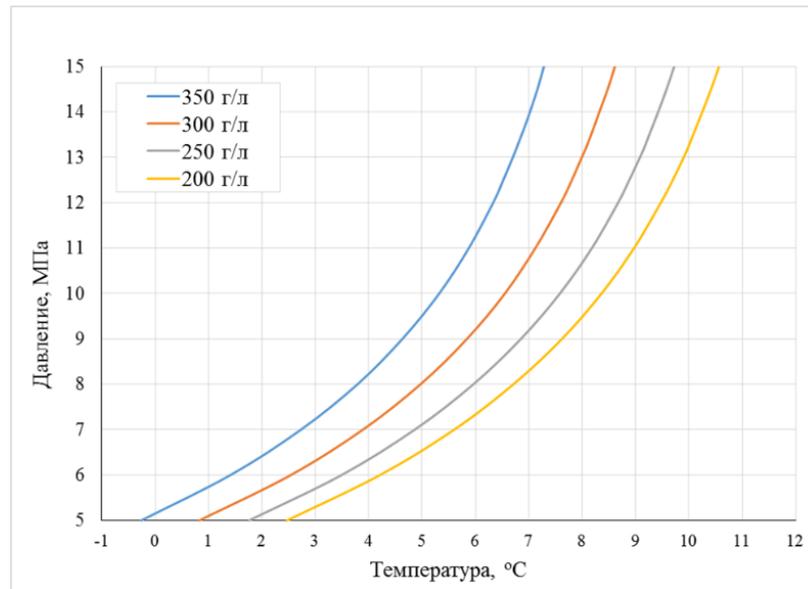


Рисунок 4.4 – Кривые гидратообразования в стволе скважины Чаяндинского НГКМ (двухфазное равновесие «природный газ – гидрат») при различных влажностях пластового газа, отвечающих минерализации остаточной поровой влаги в коллекторе в диапазоне от 200 до 350 г/л

Полученные расчетные кривые двухфазного равновесия «природный газ – гидрат» отличаются от обычных кривых гидратообразования не только соответствующим сдвигом по температуре, но и большей крутизной в Р-Т координатах.

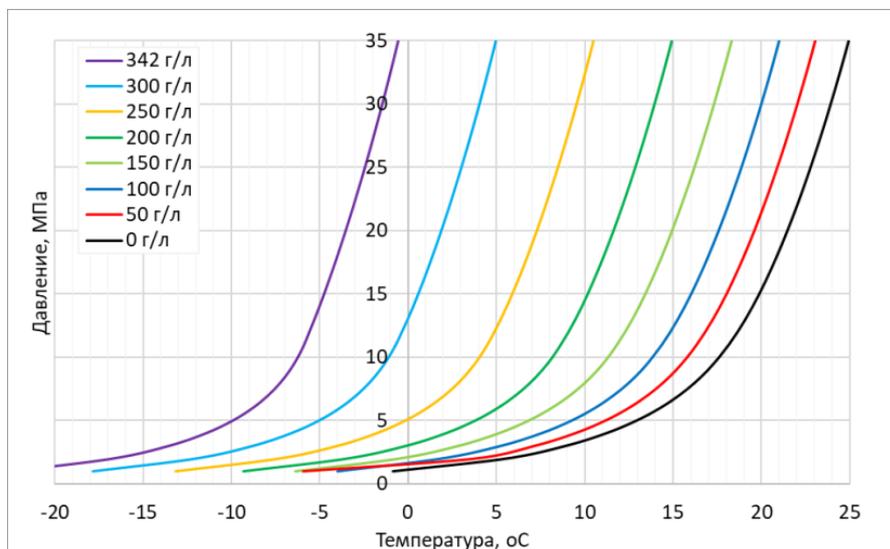


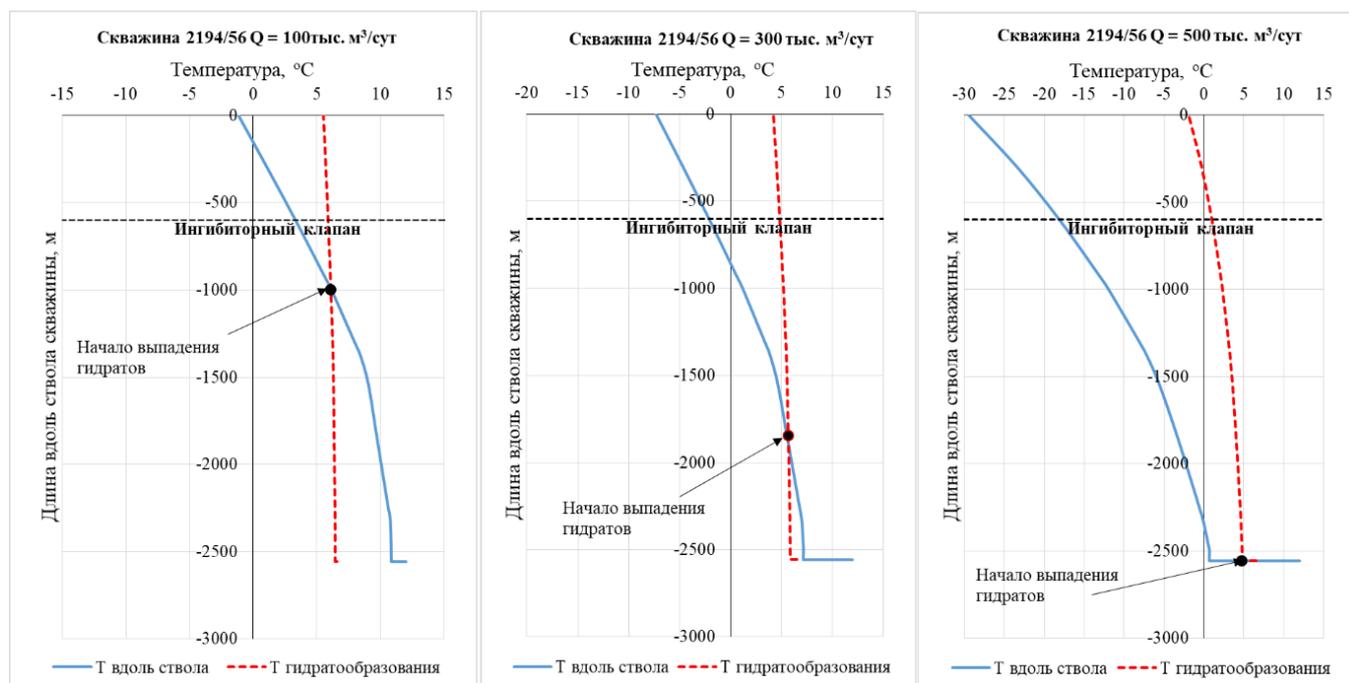
Рисунок 4.5 – Кривые гидратообразования в стволе скважины Кovyктинского ГКМ (трехфазное равновесие «природный газ – вода – гидрат») при различных влажностях пластового газа, отвечающих минерализации остаточной поровой влаги в коллекторе в диапазоне от 0 до 342 г/л

Таким образом, для Чаяндинского НГКМ при отсутствии гидратообразования в ПЗП нижняя часть ствола скважины работает без конденсации водной фазы (длина этого участка

зависит от депрессии на пласт). Верхняя часть ствола скважины оказывается в гидратном режиме, причем по термодинамическим соображениям гидраты сразу могут образовываться из паров воды, т.е. минуя выпадение из газа капельной влаги. А для скважин, работающих с депрессией на пласт, близкой к безгидратной (т.е. на уровне 0,8-1,0 МПа) практически весь стол скважины будет находиться в гидратном режиме. Для газодобывающих скважин Ковыктинского ГКМ, работающих в гидратном режиме, реализуется довольно традиционная картина: в нижней части НКТ на некоторой глубине начинается происходить конденсация из газа жидкой (капельной) воды, которая двигаясь вместе с газом уже в верхней части ствола попадает в гидратный режим в соответствии с линией трехфазного равновесия «газ – жидкая пресная вода – гидрат».

Для иллюстрации особенностей термобарических режимов скважин Чаяндинского НГКМ [27] и Ковыктинского ГКМ было проведено моделирование характерной скважины с различными фильтрационными характеристиками (рис.4.6).

(а)



(б)

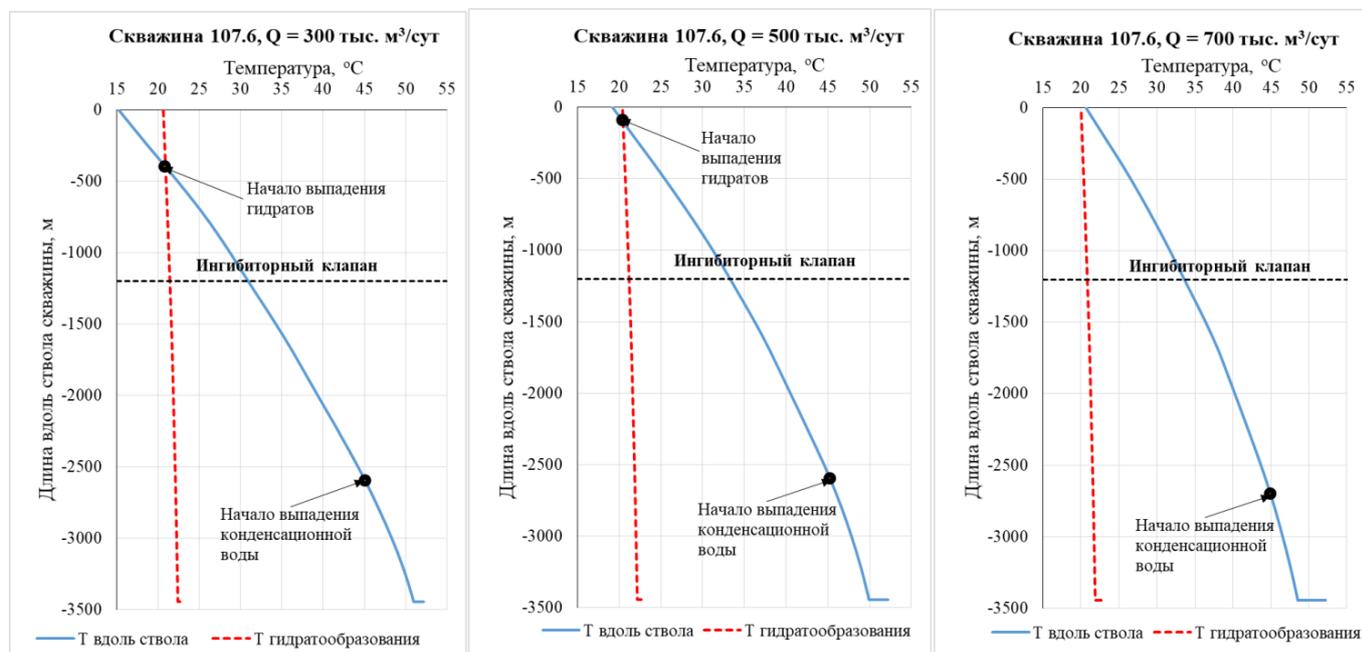


Рисунок 4.6 – Термобарические режимы скважин Чаяндинского НГКМ (а) и Ковыктинского ГКМ (б) при различном дебите скважин

Из температурных профилей Чаяндинского НГКМ (рис. 4.6 (а)) следует, что даже при очень низкой депрессии на пласт (менее 0,2 МПа) в гидратную область всегда попадает вертикальная часть ствола скважины. В рассматриваемом случае для скважины условия гидратообразования достигаются на расстоянии около 2700 м. В случае большой депрессии на пласт (~1,0 МПа) в зоне гидратообразования оказывается большая часть ствола скважины или весь ствол. На данный момент в скважинах Чаяндинского НГКМ уже наблюдается гидратообразование по результатам видеокаротажа (выполненного специалистами ПФ «Иркутскгеофизика») с глубины 592,6 м наблюдаются отложения белого цвета на поверхностях скважинного оборудования и муфтовых соединений НКТ (предположительно скопления гидратов), представленного на рисунке 4.7. Стоит отметить, что ингибиторный клапан в скважинах Чаяндинского НГКМ установлен на глубине 600 м, чего, как мы видим из представленного анализа и материалов видеокаротажа, недостаточно и требует принятия дополнительных мер по предупреждению гидратообразования в стволе скважин.



Рисунок 4.7– Отложения гидратов по результатам видеокаротажа скважины 2192
Чаяндинского НГКМ

Для Ковыктинского ГКМ (рис. 4.6 (б)) вне зависимости от депрессии на пласт в гидратную область попадает лишь вертикальная часть ствола, гораздо выше отметки, на которой установлен ингибиторный клапан -1200 м.

Стоит отметить важную особенность режимов работы скважин Восточных месторождений – отсутствие движущей силы для роста гидратных отложений на внутренней стенке НКТ (поскольку ядро газового потока в большинстве случаев несколько холоднее, чем внутренняя стенка трубы). Поэтому часть образовавшихся гидратных частиц может перемещаться вместе с потоком газа, образуя локальные гидратные отложения уже на устье скважины и в устьевом дроссельном клапане (УДК). Таким образом, при отсутствии ингибирования метанолом ствола скважины процесс отложения гидратов в основном может локализоваться преимущественно в устьевой обвязке скважины.

4.3 Определение удельного расхода метанола для предупреждения гидратообразования в скважинах Восточных месторождений без водопроявлений

Методика расчета метанола для предупреждения гидратообразования приведена в [60]. Общая формула для расчета минимально необходимого удельного расхода ингибитора в общем виде представлена в разделе 3.1. Расход метанола для условий Восточных месторождений может быть рассчитан по упрощенной формуле материального баланса (без учета технологических потерь ингибитора с конденсатом):

$$G = \frac{X_2}{X - X_2} \cdot (W_1 - W_2) + \frac{100 - X_2}{X - X_2} \cdot Q_2 \quad (4.1)$$

где X_2 – концентрация метанола в водной фазе на устье скважины, обеспечивающая безгидратный режим устья, масс. %;

X – концентрация метанола в подаваемом ВМР, масс. %;

W_1 – равновесное влагосодержание пластового газа с учетом минерализации пластовой воды, г/м³;

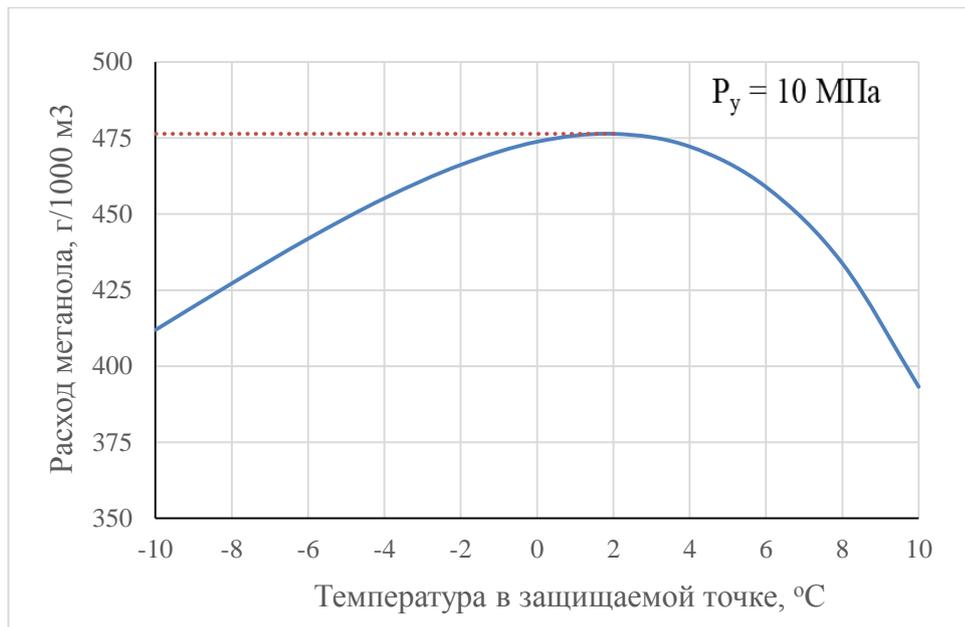
W_2 – влагосодержание газа на устье скважины при равновесии газа с водным раствором метанола, г/м³;

Q_2 – метанолосодержание газа на устье скважины при равновесии газа с водным раствором метанола, г/м³.

В главе 3 приведены схемы определения всех параметров, входящих в формулу (4.1), таких как метанолосодержание, влагосодержания, активность воды в водометанольном растворе, что позволяет провести расчеты удельного расхода ВМР при отсутствии водопроявлений скважин.

На рисунке 4.8 приведена зависимость минимального удельного расхода от температуры в защищаемой от гидратов точке ствола скважины для устьевых давлений Чайнинского НГКМ - 10 МПа М (а), Ковыктинского ГКМ -15 МПа (б).

(а)



(б)

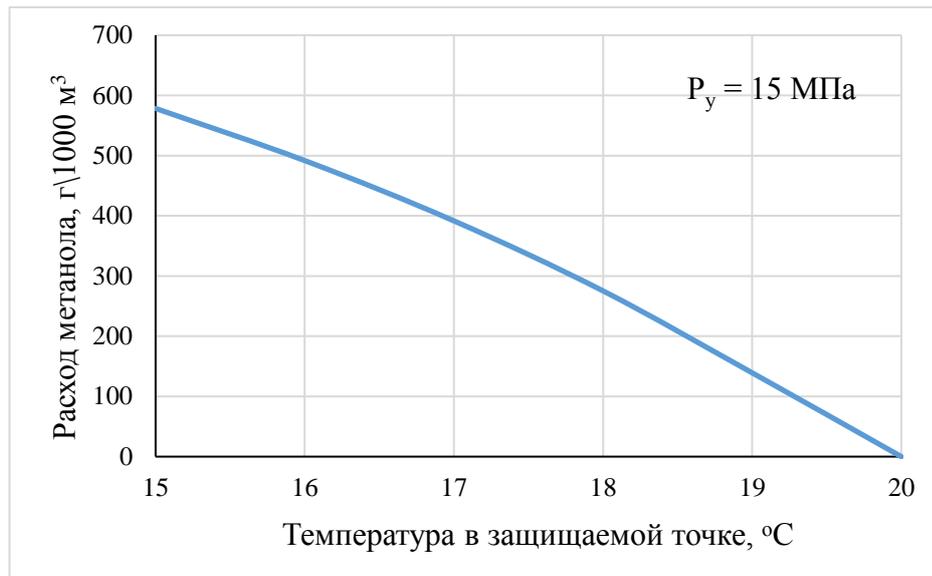
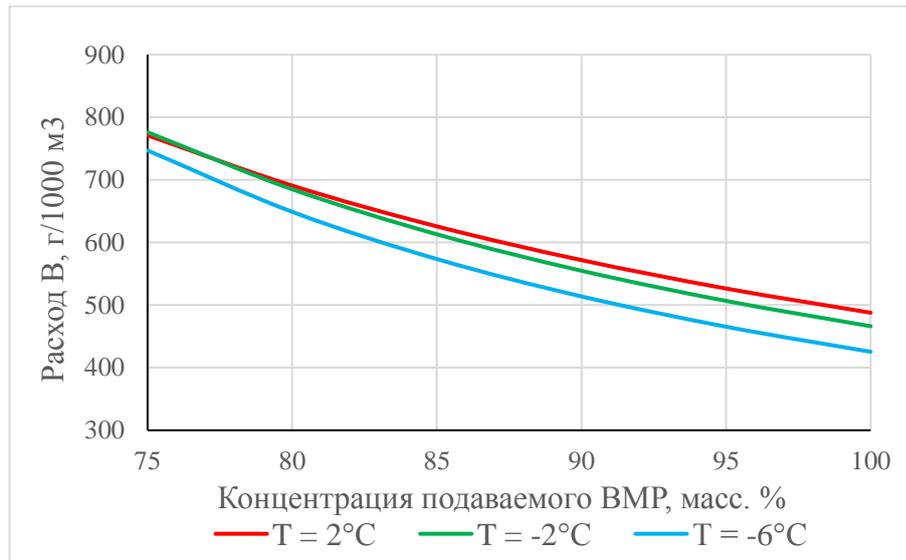


Рисунок 4.8 – Минимальный удельный расход чистого метанола в зависимости от температуры в защищаемой от гидратов точке ствола скважины Чаяндинского НГКМ (а) и Ковыктинского ГКМ (б)

По графику 4.8 (а) видно, что кривая удельного расхода метанола проходит через максимум, отвечающий температуре $+2^{\circ}\text{C}$. То есть для предотвращения гидратообразования по всей длине скважины необходимо обеспечить безгидратный режим в точке НКТ с температурой $+2^{\circ}\text{C}$ и отвечающему ей давлению 10 МПа, отвечающей максимуму на кривой для обеспечения «запаса» ингибитора гидратообразования.

На рисунке 4.9 представлены зависимости необходимого расхода метанола от концентрации метанола в ВМР и температуры газа на устье скважины.

(а)



(б)

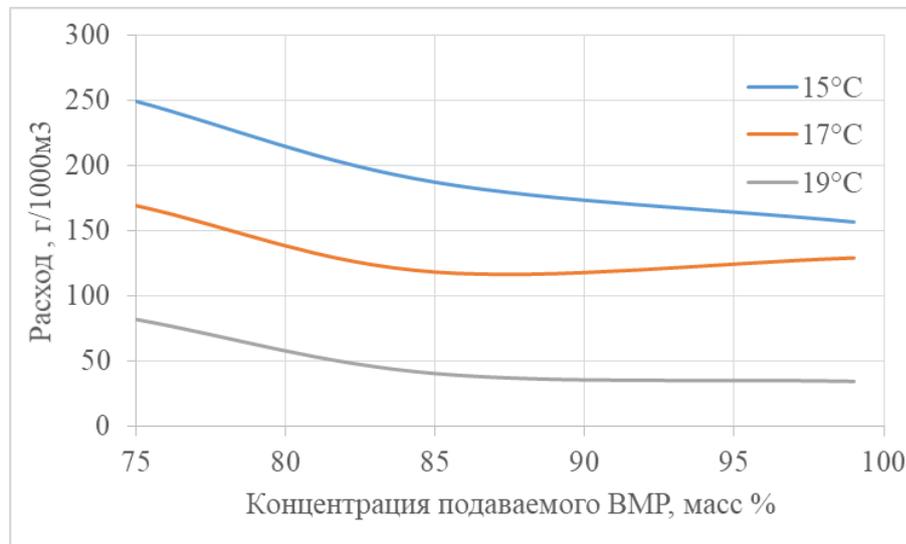


Рисунок 4.9 – Зависимость минимального удельного расхода ВМР от концентрации метанола, обеспечивающего безгидратный режим работы устья скважин Восточных месторождений (кривые на графике соответствуют различным устьевым параметрам)

(а) – Чайндинское НГКМ, (б) –Ковыктинское ГКМ

Для Чайндинского НГКМ 4.9 (а) удельный расход концентрированного метанола составляет 600 г/1000 м^3 , в то время как применение 75 масс. % ВМР соответствует удельному расходу 900 г/1000 м^3 . Расчеты показывают, что в диапазоне температур $+2^\circ\text{C} \dots -10^\circ\text{C}$ удельный расход ВМР Чайндинского НГКМ обеспечивающий безгидратный режим в скважине уменьшается с понижением температуры. Поэтому надо в данном случае определять удельный расход метанола по условиям в наиболее гидратоопасной (защищаемой) точке с температурой,

близкой к +2 °С. Данный эффект обусловлен крайне низким равновесным влагосодержанием пластового газа и интенсивной конденсацией испарившегося в газ метанола при понижении температуры газа. При снижении концентрации метанола в ВМР, подаваемом в скважину, данный эффект становится менее выраженным и положение максимума на кривой расход от температуры смещается в сторону отрицательных температур. Подобный эффект не наблюдался ранее для ингибирования метанолом скважин, но ранее отмечался на установках низкотемпературной сепарации газа.

В случае Ковыктинского ГКМ 4.9 (б) удельный расход концентрированного метанола составляет 150 г/1000 м³, в то время как применение 75 масс. % ВМР соответствует удельному расходу 250 г/1000 м³. Для Ковыктинского ГКМ расчеты показывают, что в диапазоне температур +10 °С... +20°С удельный расход ВМР обеспечивающий безгидратный режим в скважине увеличивается с понижением температуры.

4.4 Определение удельного расхода пластовой воды, обеспечивающий режим «самоингибирования» НКТ скважин Восточных месторождений

Высокоминерализованная пластовая вода Восточных месторождений является смесью растворов электролитов, преимущественно хлоридов магния, кальция, калия и натрия. Растворы электролитов являются термодинамическими ингибиторами гидратообразования, что препятствует образованию гидратов и даже может приводить к «самоингибированию» скважин без дополнительного применения метанола и его растворов. Чтобы определить необходимое для самоингибирования НКТ скважин удельное количество пластовой воды, можно использовать соотношение материального баланса:

$$G_w = \frac{X_2}{X_1 - X_2} \cdot (W_1 - W_2) \quad (4.2)$$

Формула (4.2) получается из формулы (3.2) с учетом нерастворимости солей как нелетучего компонента в природном газе и газовом конденсате. Влагосодержания газа W_1 и W_2 отвечают равновесию «газ – минерализованная вода» с концентрациями солей X_1 и X_2 , соответственно. Причем концентрация соли X_2 (масс. %) на устье скважины будет определяться требуемым сдвигом температуры гидратообразования (для обеспечения самоингибирования НКТ).

Результаты расчетов норм удельного расхода пластовой воды, обеспечивающей режим «самоингибирования» НКТ для предупреждения гидратообразования на Чаяндинском НГКМ для пластовых условий представлены в таблице 1 Приложения Е и на рисунке 4.10.

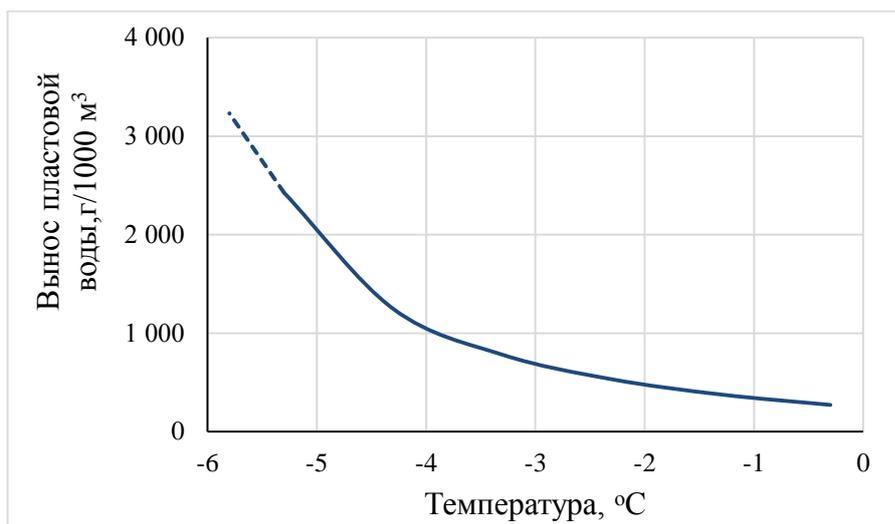


Рисунок 4.10 – Расход воды с минерализацией 350 г/л, необходимый для предотвращения гидратообразования в зависимости от устьевых температур при давлении 9 МПа для скважин Чайнинского НГКМ

Из проведенных расчетов видно, что при минерализации рассола 350 г/л уже при температуре на устье скважины - 2... - 3 °C начинается резкий подъем удельного расхода пластового рассола (обеспечивающего безгидратный режим работы ствола скважины). Отметим высокую чувствительность расхода пластовой воды к температуре на устье.

Можно сделать вывод, что на текущий момент для ингибирования скважин Чайнинского месторождения рассолами (пластовой водой) ситуация не вполне благоприятная, поскольку температура на устье скважин опускается ниже -4 °C и в зависимости от режимов эксплуатации может достигать до -10 °C. Именно по этой причине рассолы должны быть с минерализацией более 350 г/л и содержать минимальное количество хлорида натрия и бикарбонатов (солей, которые могут откладываться при последующей регенерации раствора).

Результаты расчетов норм удельного расхода пластовой воды, обеспечивающей режим «самоингибирования» для предупреждения гидратообразования в НКТ скважин на Ковыктинском ГКМ представлены в таблице 2 Приложения Е и на рисунке 4.11.

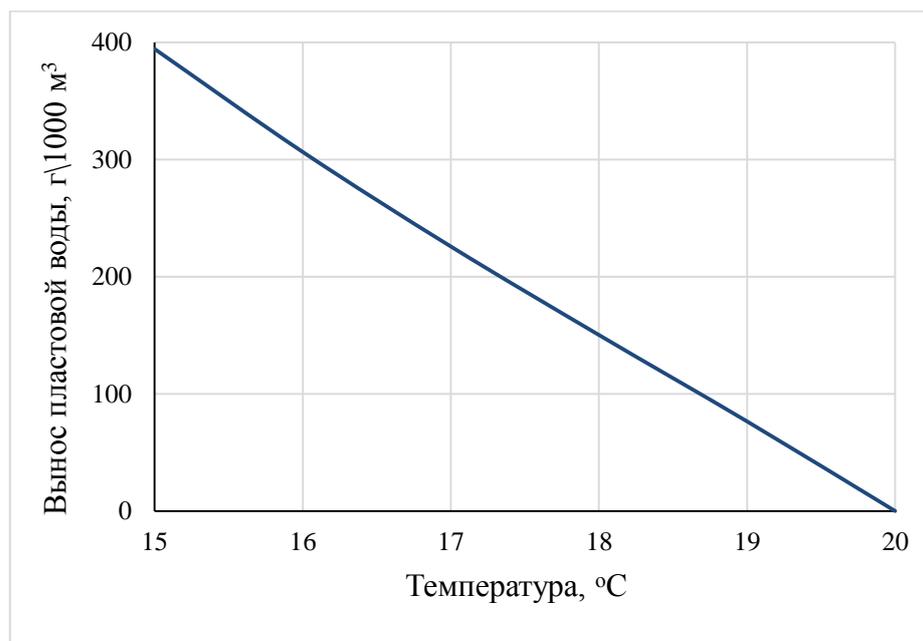


Рисунок 4.11 – Удельный расход рассола (пластовой воды), необходимый для предотвращения гидратообразования, в зависимости от устьевой температуры для НКТ скважин Ковыктинского ГКМ

Из проведенных расчетов видно, что при значении устьевой температуры от 20 до 15 °C наблюдается возрастание удельного расхода рассола с минерализацией 342 г/л от 0 до 400 г/1000 м³ (обеспечивающего безгидратный режим работы ствола скважины). Таким образом, в случае Ковыктинского ГКМ пластовая минерализованная вода может быть использована в качестве ингибитора гидратообразования.

4.5 Определение удельного расхода смесового ингибитора гидратообразования, состоящего из метанола и пластовой минерализованной воды для НКТ скважин Восточных месторождений

Строго говоря методика определения удельного расхода смесового ингибитора, состоящего из нелетучего и летучего компонентов в СТО не регламентируется, поэтому для этой цели формула (3.1) не подходит, т.к. учитывает баланс только в присутствии одного компонента ингибитора. Для случая, когда поток пластовой воды сильно минерализован, а для предупреждения гидратообразования в НКТ используется водометанольный раствор, необходимо записать уравнения материального баланса по воде, метанолу и солям, отнесенные к 1 м³ газа.

Для метанола:

$$G_m \cdot \frac{X_m}{100} = Q_2 + G_2 \cdot \frac{X_{m,2}}{100} \quad (4.3)$$

Для солей, поступающих с пластовой водой:

$$G_{w,1} \cdot \frac{X_{s,1}}{100} = G_2 \cdot \frac{X_{s,2}}{100} \quad (4.4)$$

Для воды:

$$G_{w,1} \cdot \frac{(100 - X_{s,1})}{100} + G_m \cdot \frac{(100 - X_m)}{100} + W_1 = G_2 \cdot \frac{(100 - X_{s,2} - X_{m,2})}{100} + W_2 \quad (4.5)$$

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

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

G_2 – удельное количество жидкой фазы на устье скважины, г/м³;

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

W_1 и W_2 – влагосодержание газа в точках (1 и 2);

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. %.

Из формул (4.3)-(4.5) для расчета удельного расхода метанола или ВМР может быть получено уравнение, аналогичное соотношению (3.1):

$$G_m = \frac{G_{w,1}(\bar{X}_2 - X_{s,1}) + (W_1 - W_2)\bar{X}_2}{X_m - \bar{X}_2} + \frac{(100 - \bar{X}_2)}{X_m - \bar{X}_2} Q_2 \quad (4.6)$$

$$\bar{X}_2 = X_{s,2} + X_{m,2}.$$

Поскольку формула (4.6) содержит два независимых параметра (концентрация метанола и солей в водной фазе на устье скважины, т.е. в точке 2), необходимо дополнительное соотношение, получаемое из формул (4.3) и (4.4) посредством исключения величины G_2 :

$$G_m = G_{w,1} \cdot \frac{X_{m,2}X_{s,1}}{X_{m,1}X_{s,2}} + \frac{100}{X_{m,1}} Q_2 \quad (4.7)$$

Численное решение системы двух уравнений (4.6) и (4.7), дополненной соотношением связи сдвига ΔT гидратного равновесия с концентрация ингибиторов $f(\Delta T, X_{m,2}, X_{s,2}) = 0$ (см. ниже), позволяет определить удельный расход ВМР при наличии водопроявлений скважин, т.е. с учетом выноса минерализованной пластовой воды. Обсудим далее методику определения величин, входящих в уравнения (4.6) и (4.7).

В главе 3 предложены простые формулы для определения всех соотношений, необходимых для расчета минимально-необходимого удельного расхода ВМР с учетом выноса пластовой минерализованной воды под Чайнинское и Ковыктинское месторождения.

Применение в качестве ингибитора концентрированного метанола связано с рисками солеотложений при смешении метанола с высокоминерализованной пластовой водой. Проведенные в главе 3 расчеты, основанные на растворимости хлорида натрия в ВМР различных

концентраций, показали, что для пластовой воды ботубинского горизонта Чайнинского НГКМ с минерализацией 370 г/л и текущим содержанием хлорида натрия использование 75-80 %-ного ВМР не приведет к осаждению галита, для воды парфеновского горизонта Ковыктинского ГКМ с минерализацией 342 г/л согласно расчетам допустимо использование 80-85 %-ного ВМР.

Результаты проведенных расчетов расхода ВМР для Чайнинского НГКМ представлены в таблице 3 Приложения Е, а зависимость расхода метанола от количества выносимой воды приведена на рисунке 4.12.

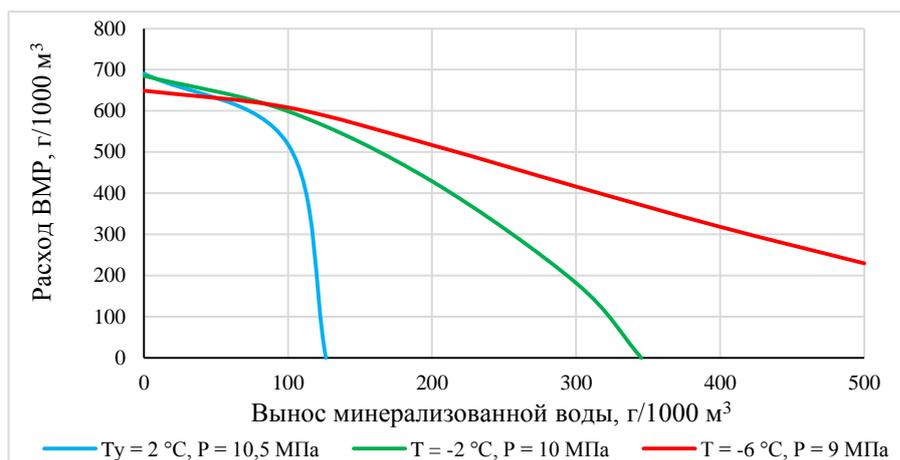


Рисунок 4.12 – Зависимость минимального удельного расхода ВМР (80 масс. %) от количества выносимой пластовой воды для Чайнинского НГКМ

На представленных графиках видно, что при умеренном выносе пластовой воды (до ~80-90 г/1000 м³) расход ВМР уменьшается с понижением устьевой температуры. Это связано с низким содержанием воды в системе и сильной конденсацией метанола при пониженных температурах. Однако при увеличении выноса воды до 100 г/1000 м³ и более расход метанола возрастает при снижении для низких устьевых температур.

Результаты проведенных расчетов расхода ВМР для Ковыктинского ГКМ представлены в таблице 4 Приложения Е. Зависимость расхода метанола от количества выносимой воды приведена на рисунке 4.13.

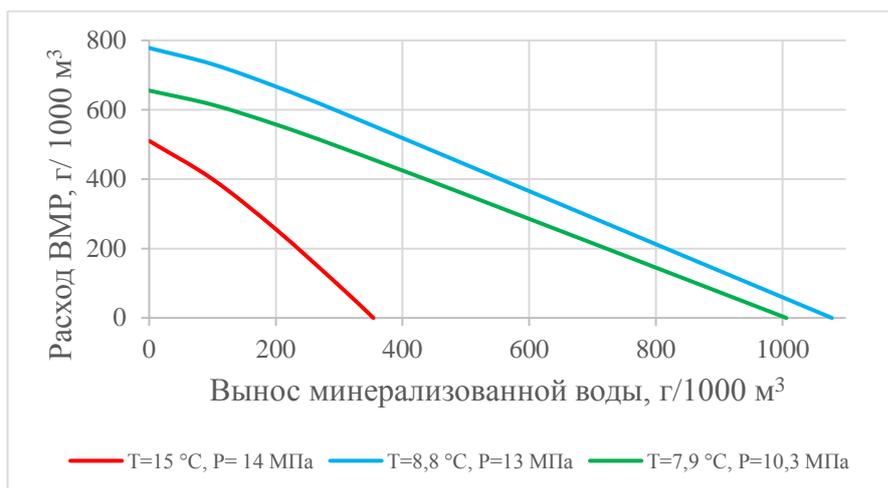


Рисунок 4.12 – Зависимость минимального удельного расхода ВМР (85 масс. %) от количества выносимой пластовой воды для Ковыктинского ГКМ

Согласно данным рисунка 4.12 видно, что при умеренном выносе пластовой воды (до ~200 г/1000 м³) расход ВМР уменьшается с понижением устьевой температуры. Это связано с низким содержанием воды в системе и конденсацией метанола. Однако при увеличении выноса воды до 300 г/1000 м³ и более расход метанола возрастает с понижением устьевых температур.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

1. По результатам термобарического моделирования для скважин Чаяндинского месторождения показано, что безгидратную депрессию для длительно работающей скважины следует принимать на уровне 1,0-1,2 МПа. Однако после проведения дополнительных специализированных газодинамических исследований не исключается некоторое повышение её значения.

2. Механизм гидратообразования в НКТ скважин на Чаяндинском НГКМ существенно отличается от скважин Ковыктинского ГКМ. Принципиально важная особенность - образование гидратов из паровой влаги, содержащейся в газе (а не из капельной конденсационной влаги). В связи с этим выполнены расчеты двухфазного равновесия "газ - гидрат". По результатам термобарического анализа скважин показано, что в большинстве случаев почти весь НКТ скважин Чаяндинского НГКМ находится в зоне гидратообразования. При этом гидратоотложение в стволах скважин будет происходить медленно из-за аномально низкого влагосодержания газа в пластовых условиях (90 - 120 г/1000 м³). На Ковыктинском ГКМ лишь верхняя часть НКТ скважин оказывается в гидратном режиме, причем гидратообразование происходит из выпавшей в НКТ конденсационной воды.

3. Проведены расчеты по разработанной в главе 3 методике определения удельного расхода метанола и его водных растворов в зависимости от удельного количества выносимой пластовой минерализованной воды.

4. Проанализированы ингибирующие свойства пластовой воды с учетом её высокой минерализации вплоть до «самоингибирования НКТ» при наличии водопроявлений скважин. Отмечено, что для термобарических условий продуктивных горизонтов Чайдинского месторождения реализация режима самоингибирования НКТ пластовой водой является практически маловероятной, в то время как для Ковыктинского месторождения реализация такого режима вполне возможна, но только для условий скважин, при дальнейшем течении газа по ГСС необходимо дополнительная подача метанола.

5. Разработана схема расчета совместного применения метанола и пластовой минерализованной воды для ингибирования НКТ скважин и проведены расчеты для условий Ковыктинского и Чайдинского месторождений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведён анализ новых проблем предупреждения гидратообразования на газовых и газоконденсатных месторождениях и определены направления их решения.

2. Проанализированы методы предупреждения гидратообразования и 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 как ингибиторов-электролитов, так и смесевых композиций (например, метанол + минерализованная пластовая вода) для предупреждения гидратообразования, что обусловлено особенностями газоконденсатных месторождений Восточной Сибири.

3. В качестве электролитов могут быть использованы водные растворы хлоридов натрия, кальция и магния, которые являются основными компонентами сильно минерализованных пластовых вод месторождений Восточной Сибири.

4. Адаптирована под процесс гидратообразования специализированная установка (камера с мешалкой) для исследования термодинамики и кинетики газовых гидратов, включающая гидратную камеру высокого давления с рубашкой и перемешивающим устройством, контур термостатирования, а также систему управления и сбора данных. Важная особенность установки - возможность проводить кинетические эксперименты не только при постоянной температуре (за счет термостатирования), но и поддерживать давление газа в камере (за счет системы напуска газа) при одновременном измерении количества газа, поступающего в камеру.

5. Разработана методика приведения исследований по изучению процесса образования газовых гидратов и получения кинетических кривых. Проведены предварительные тестовые эксперименты и подготовительные опыты с целью получения данных о наиболее медленной стадии. Сделан вывод, что при скорости вращения перемешивающего устройства более 700 об/мин лимитирующей процесс стадией является кинетика гидратообразования. Сформулирована гипотеза о виде кинетического уравнения.

6. Проведены эксперименты с получением первичных кинетических кривых зависимости скорости гидратообразования от времени при различных условиях (температуре, движущей силе процесса и минерализации водного раствора). Выполнена обработка полученных данных с нахождением параметров принятой кинетической модели.

7. В результате математической обработки полученных экспериментальных данных получено кинетическое соотношение относительно скорости процесса гидратообразования (лимитирующая стадия - кинетика процесса), позволяющее оценивать скорость

гидратообразования, что подтверждается получением сопоставимых результатов при использовании ингибитора на основе хлорида кальция.

8. По результатам проведенных экспериментов можно сделать утверждение, что растворы электролитов являются не только термодинамическими (сдвиг условий гидратообразования в сторону более низких температур), но и кинетическими ингибиторами образования гидратов, т.е. в сопоставимых условиях (одинаковой движущей силе процесса) имеет место снижение скорости реакции с увеличением концентрации электролита.

9. Солевые ингибиторы на базе хлорида кальция или пластовая минерализованная вода могут быть использованы в системах внутривнепромыслового сбора продукции скважин на большинстве газоконденсатных месторождений без введения специальных добавок, разрушающих эмульсии. Из полученных результатов видно, что перед использованием ингибиторов гидратообразования на каждом месторождении целесообразно проводить дополнительные исследования скорости расслоения эмульсии «ингибитор - газовый конденсат» для данного месторождения, для принятия мер в случаях образования стойких эмульсий.

10. Установлено, что этиленгликоль является термодинамическим ингибитором гидратообразования, практически не влияя на скорость гидратообразования в выбранном концентрационном диапазоне (до 40 масс %). За счет морфологии гидратообразующих частиц в растворе этиленгликоля с концентрацией до 40 масс.% проявляет свойства ингибитора антиагломерата.

11. На основе полученных автором результатов [21] вопрос предупреждения льдообразования включен в новую редакцию СТО [60] для месторождений Западной Сибири. В частности, уточнены параметры расчета сдвига температурной кривой гидратообразования в случае применения метанола и слабоминерализованной пластовой воды.

12. В ходе проведенных исследований выполнено уточнение ряда параметров, входящих в состав формул для расчета сдвига кривой гидратообразования, влагосодержания газа и его метанолосодержание при использовании как чистого метанола, так и при его смешении с сильно минерализованными пластовыми водами месторождений (т.е. получены простые и удобные в практическом отношении корреляции в случае использования смесевых ингибиторов).

13. Также в главе 3 приведена схема оценки невыпадения солей при смешении с концентрированным метанолом. Анализ пластовой воды, содержащей NaCl и CaCl₂, показал, что для минерализации пластовых вод Чайандинского НГКМ выпадение осадка не происходит при использовании ВМР с содержанием метанола 70-80 масс. %, а для Ковыктинского ГКМ при концентрации метанола в ВМР 80-85 масс. % и ниже.

14. Условия гидратообразования в ПЗП скважин Чаяндинского НГКМ термобарическими условиями в пласте, минерализацией остаточной воды в коллекторе, охлаждением газа при его дросселировании и особенностями выпадения конденсационной воды в призабойной зоне. При достаточно больших депрессиях на пласт возникают риски гидратообразования в ПЗП для Чаяндинского НГКМ, что не характерно для Ковыктинского ГКМ ввиду более высоких пластовых температур.

15. Установлено, что механизм гидратообразования в НКТ скважин на Чаяндинском НГКМ существенно отличается от скважин Ковыктинского ГКМ. Принципиально важная особенность - образование гидратов из паровой влаги, содержащейся в газе (а не из капельной конденсационной влаги). В связи с этим выполнены расчеты двухфазного равновесия "газ - гидрат". По результатам термобарического анализа скважин показано, что в большинстве случаев почти весь НКТ скважин Чаяндинского НГКМ находится в зоне гидратообразования. При этом гидратоотложение в стволах скважин будет происходить медленно из-за аномально низкого влагосодержания газа в пластовых условиях (90 - 120 г/1000 м³). На Ковыктинском ГКМ лишь верхняя часть НКТ скважин оказывается в гидратном режиме, причем гидратообразование происходит из выпавшей в НКТ конденсационной воды.

16. Проанализированы ингибирующие свойства пластовой воды с учетом её высокой минерализации вплоть до «самоингибирования НКТ» при наличии водопроявлений скважин. Отмечено, что для термобарических условий продуктивных горизонтов Чаяндинского месторождения реализация режима самоингибирования НКТ пластовой водой является практически маловероятной, в то время как для Ковыктинского месторождения реализация такого режима вполне возможна, но только для условий скважин, при дальнейшем течении газа по ГСС необходимо дополнительная подача метанола.

17. Разработана схема расчета совместного применения метанола и пластовой минерализованной воды для ингибирования НКТ скважин и проведены расчеты для условий Ковыктинского и Чаяндинского месторождений.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ВМР - Водометанольный раствор
ГКМ - Газоконденсатное месторождение
ДК - Дроссельный клапан
КС - Кубическая структура
ММП - Многолетнемерзлые породы
НГКМ - Нефтегазоконденсатное месторождение
НКТ - Насосно-компрессорные трубы
ПАВ - Поверхностно-активные вещества
ПЗП - Призабойная зона пласта
ПХГ - Подземное хранилище газа
УКПГ - Установка комплексной подготовки газа
УДК - Угловой дроссельный клапан
ЯМР - Ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдулгасанов, А.З. Результаты промышленных испытаний новой композиции в качестве ингибитора гидратообразования/ А.З. Абдулгасанов, С.Г. Агаева, Б.М. Али-Заде, Л.И. Исмаилова, А.А. Алекперов // Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений: Науч.-техн. Сб. – М.: ВНИИЭгазпром Вып. 5. 1988. С.1-4.
2. Андрющенко, Ф. К. Растворы электролитов как антигидратные ингибиторы/ Ф. К. Андрющенко, В. П. Васильченко, В. И. Шагайденко – Харьков: Выща школа. – 1973. – 38 с.
3. Баталин, О. Ю. Совершенствование методов расчета условий гидратообразования/ О. Ю. Баталин, М. Ю. Захаров // М.: ВНИИЭГАЗпрома. – 1988.
4. Бесков, В. С. Общая химическая технология: учебник для вузов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 549 с.
5. Бондарев Э.А. Термогидродинамика систем добычи и транспорта газа / Э.А. Бондарев, В.И. Васильев, А.Ф. Воеводин и др. – Новосибирск: Наука, 1988. – 272 с.
6. Бурмистров, А. Г. Способ подготовки углеводородного газа к транспорту/ А. Г. Бурмистров и др. – 1987.
7. Бухаркина, Т.В. Гетерогенные процессы / Т.В. Бухаркина - М.: РХТУ им. Менделеева, 2002. – 192 с
8. Бухгалтер, Э. Б. Метанол и его использование в газовой промышленности/ Э. Б. Бухгалтер – Недра.- 1986. - 238 с.
9. Бухгалтер, Э.Б. Инструкция по предупреждению и борьбе с гидратообразования в скважинах и промысловых коммуникациях на месторождениях Крайнего Севера / Э.Б. Бухгалтер, Б.В. Дегтярев, В.А. Хорошилов – Москва, 1971 г.-87 с.
10. Бык, С. Ш. Газовые гидраты/ С. Ш. Бык, Ю. Ф. Макогон, В. И. Фомина – Химия, 1980.
11. Гарипов, Ф. А. Оценка эмульгирующей роли газа в обводненных скважинах/ Ф. А. Гарипов, М. Д. Валеев, И. А. Фазлутдинов // РНТС ВНИИОЭНГ. Сер.«Нефтепромысловое дело. – 1981. – №. 3. – С. 12-20.
12. Дегтярёв, Б. В. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в районах Севера (практическое руководство) / Б. В. Дегтярёв, Г. С. Лутошкин, Э. Б. Бухгалтер/ М.: Недра. - 1969. - 119 с.
13. Дядин, Ю. А. Соединения включения / Ю. А. Дядин, К. А. Удачин, И. В. Бондарюк // Новосибирск: Изд-во Новосиб. гос. ун-та. – 1988. – Т. 92. – 6 с.
14. Еремин, И. Н. Интенсификация обезвоживания нефтяных эмульсий: Автореф. дисс.... канд. техн. наук / И. Н. Еремин //Уфа, Ротапринт ВНИИСПТнефти. – 1985/

15. Ефимов, В. В. Разработка мероприятий раннего обнаружения и предупреждения накопления в промысловой газосборной сети на завершающей стадии эксплуатации северных месторождений больших объемов жидкости в виде высокопористых льдистых отложений. «Пробковое введение» метанола в газожидкостный/ В. В. Ефимов, Д. В. Халиулин // Нефть. Газ. Новации. – 2014. – №. 5. – С. 19-28.
16. Истомин, В. А. Аналитический библиографический указатель литературы по газовым гидратам (1983-1987 гг.) / В. А. Истомин, В. С. Якушев, В. В. Карпюк // М.: ВНИИГАЗ. – 1988.
17. Истомин, В. А. Борьба с гидратообразованием в промысловых продуктопроводах/ В. А. Истомин и др. //М.: ВНИИ-Эгазпром. – 1990. – 66 с.
18. Истомин, В. А. Контроль содержания жидкости в продукции газовых скважин/ В. А. Истомин и др. //Газовая промышленность. – 2009. – №. 5. – С. 9-9.
19. Истомин, В. А. Кубическое уравнение состояния для описания газовой фазы применительно к условиям промысловой обработки природных газов/ В. А. Истомин, В. Г. Квон //Актуальные проблемы освоения газовых месторождений Крайнего Севера. –М.: Газпром. – 1995. – С. 146-179.
20. Истомин, В. А. Неизотермическая фильтрация газа в призабойной зоне пласта/ В. А. Истомин //Вести газовой науки. – 2013. – №. 4 (15). – С. 132-141.
21. Истомин, В. А. Особенности предупреждения льдо - и гидратообразования в системах сбора газа на поздней стадии эксплуатации сеноманских залежей месторождений Западной Сибири/ В. А. Истомин и др. //Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2016. – №. 2. – С. 25-30.
22. Истомин, В. А. Оценка расхода метанола для предупреждения гидратообразования в выкидных линиях Ямбургского ГКМ/ В. А. Истомин, В. Г. Квон //Геология, бурение и разработка газовых и морских нефтяных месторождений: Реф. сб. М.: ВНИИЭГазпром. – 1985. – №. 11. – С. 6-9.
23. Истомин, В. А. Предупреждение гидратообразования в призабойной зоне пласта при высокой минерализации остаточной воды в коллекторе/ В. А. Истомин и др. //Вести газовой науки. – 2013. – №. 4 (15). – С. 15-21.
24. Истомин, В. А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа/ В. А. Истомин, В. Г. Квон – 2004.
25. Истомин, В. А. Применение водных растворов метанола с целью предупреждения процесса гидратообразования в выкидных линиях скважин сеноманских залежей северных

месторождений / В. А. Истомин, В. Г. Квон // Геология, бурение и разработка газовых и морских нефтяных месторождений: Реф. сб. М.: ВНИИЭГазпром. – 1986. – №. 6. – С. 13-16.

26. Истомин, В. А. Термодинамика призабойной зоны пласта с учетом минерализации остаточной воды в коллекторе и возможности гидратообразования / В. А. Истомин, Д. М. Федулов // Вести газовой науки. – 2013. – №. 4 (15). – С. 6-14.

27. 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

28. Истомин, В.А. Газовые гидраты в природных условиях/ В.А. Истомин, В.С. Якушев // Москва. Недра. - 1992. - 235 с.

29. Истомин, В.А. Гидратообразование при добыче газа на Чаяндинском НГКМ. 2. Газоконденсатные скважины / В.А. Истомин, В.Б. Крапивин, А.А. Тройникова, В.Г. Квон, Д.В. Сергеева, Ю.А. Герасимов, Д.М. Федулов, С.И. Долгаев // Газовая промышленность. 2022. № 3. С. 20-26.

30. 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.

31. Истомин, В.А. К расчету расхода смешанных ингибиторов гидратообразования/ В.А. Истомин // Науч.тр. ВНИИГаз: Особенности разработки и эксплуатации месторождений Западной Сибири при водонапорном режиме. – 1986. - С.30-38.

32. 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

33. Истомин, В.А. Фазовые превращения при фильтрации газа в призабойной зоне эксплуатационных скважин месторождений с высокой минерализацией воды в коллекторе Тезисы докладов III Международная конференция «Актуальные проблемы и перспективы освоения месторождений углеводородов» / В.А. Истомин, В.П. Пименов, В.В. Шако, Д.М. Федулов.

34. Каплан, Л. С. Особенности эксплуатации обводнившихся скважин погружными центробежными насосами //М.: ВНИИОЭНГ. – 1980. – 77 с.

35. Кикоин, И. К. Таблицы физических величин. – Рипол Классик, 1976.

36. Коган, В. Б. Справочник по растворимости / Коган В. Б. и др. Т. 1. Кн. 1. М //Л.: Изд-во АН СССР. – 1961. – С. 160.
37. Коротаев, Ю.П. Решение задачи неизотермической фильтрации газа при образовании гидратов в призабойной зоне скважин/ Ю.П. Коротаев, Г.А. Зотов, М.К. Тупышев // Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. М.: ВНИИЭгазпром, 1976. №8. С. 20–24
38. Кудияров, Г. С. Особенности работы систем сбора газа сеноманской залежи Ямбургского месторождения на завершающей стадии разработки/ Г. С. Кудияров, В. А. Истомина, А. А. Ротов // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2017. – №. 5. – С. 5-13.
39. Кулиев, А.М. Влияние солей на взаимную растворимость системы газовой конденсат-метанол-вода / А.М. Кулиев, А.М. Расулов, Т.Н. Лунина, Н.З. Заманова // Газовая промышленность. – 1977. - №.9. – 60 с.
40. Кулиев, А.М. Исследование взаимной растворимости в равновесных системах газовой конденсат – метанол и газовой конденсат – метанол – вода / А.М. Кулиев, А.М. Расулов, С.М. Агаева, Т.Н. Лунина и др. // М., ВИНТИ, 1973, С.7.
41. Кулиев, А.М. Исследование фазового равновесия в системе хлористый натрий-вода-метилловый спирт-газовый конденсат/ А.М. Кулиев, А.М. Расулов, Т.Н. Лунина, Н.З. Заманова - М., ВИНТИ, 1975, С.9
42. Кулиев, А.М. Растворимость метанола в природном газе, углеводородном конденсате и разработка метода его регенерации применительно к газовым и газоконденсатным месторождениям / А.М. Кулиев, А.М. Расулов, С.М. Агаева, Т.Н. Лунина и др. // Сб.Переработка газа и газового конденсата, М., ВНИИЭгазпром, 1972, С.50
43. Лапук, Б.Б. Теоретические основы разработки месторождений природных газов / Б.Б. Лапук. – М.; Л.: Гостоптехиздат, 1948. – 295 с.
44. Ларичев, Т. А. Массовая кристаллизация в неорганических системах / Т. А. Ларичев и др. – 2006.
45. Лиханов, В. А. Технические жидкости / В. А. Лиханов, О. П. Лопатин – 2005. – 43 с.
46. Макогон, Ю.Ф. Гидраты природных газов / Ю.Ф.Макогон // М.: Недра, 1974. 208 с.
47. Мамедов, А. М. Особенности эмульгирования водонефтяной смеси газом/ А. М. Мамедов, З. Я. Аббасов, А. И. Нагиев //РНТС ВНИИОЭНГ, сер. Нефтепромысловое дело. – 1973. – №. 4. – С. 17-19.

48. Минаков, В.В. Применение смеси метанол-раствор хлорида кальция в качестве антигидратного ингибитора / В.В. Минаков, Т.А. Сайфеев, П.А. Колодезный // Разработка и эксплуатация газовых месторождений: Науч.-техн.сб. М.: ВНИИЭгазпром №8. 1969. С. 8-12
49. Мирзаев, М. Ш. Использование пластовой воды в качестве ингибитора гидратообразования / М. Ш. Мирзаев, С. В. Козлов, А. А. Комаровских // Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. – М.: ВНИИОЭНГ. – 1985. – №. 8. – С. 10-12.
50. Митницкий, Р. А. Промысловые гидродинамические исследования и моделирование систем сбора газа сеноманских залежей / Р. А. Митницкий, Н. А. Бузников, В. А. Истомина // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2015. – №. 3. – С. 30-38.
51. Муравьев, И. М. Влияние газовой фазы на образование водонефтяных эмульсий / И. М. Муравьев, Г. З. Ибрагимов // Нефть и газ. – 1967. – №. 11. – С. 17-19.
52. Нефёдов, П. А. Особенности кинетики гидратообразования метана в водных растворах электролитов / П. А. Нефёдов и др. // Вести газовой науки. – 2014. – №. 2. – С. 83-89.
53. Нефёдов, П.А. Кинетика образования гидрата метана в растворах электролитов / П.А. Нефёдов, А.А. Джеджерова и др. // тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции «Газовые гидраты в экосистеме Земли'2014» – Новосибирск: ИНХ СО РАН. -2014 г.– С.104
54. Никольский, Б. П. Справочник химика. Т. 3 / Б. П. Никольский, О. Н. Григоров, М. Е. Позин // М.—Л.: Химия. – 1965. – С. 541-542.
55. Никольский, Б. П. Химическое равновесие и кинетика/ Б. П. Никольский и др. // Свойства растворов. Электродные процессы Справочник химика. – 1965. – Т. 3.
56. Пинчук, А.В. Оптимизация кустового бурения на Чаяндинском нефтегазоконденсатном месторождении по данным совместного анализа сейсмических атрибутов и ГИС с применением алгоритмов нейронных сетей // А.В. Пинчук и др. //Геология нефти и газа. - 2022. - №2. - С. 17-30
57. Попов, В. И. Осушка газа/ В. И. Попов, В. А. Хорошилов //М.: Недра. – 1972. – 112 с.
58. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник. – Химия. Ленингр. отд. - 1991.
59. Ротов, А. А. Основные технические решения по предотвращению накопления жидкости в газосборных сетях/ А. А. Ротов и др. //Вести газовой науки. – 2015. – №. 3. – С. 109-115.

60. СТО Газпром 2-3.3-1242-2021. Методика расчета норм расхода химических реагентов для газодобывающих дочерних обществ ПАО «Газпром» / Санкт-Петербург: Газпром экспо, 2021. - 82 с.
61. СТО Газпром 3.0-2006. Система стандартизации ОАО "Газпром". Система норм и нормативов расхода ресурсов, использования оборудования и формирования производственных запасов ОАО «Газпром» - М.: ИРЦ Газпром: ВНИИГАЗ. - 2006. - 28 с.
62. Теслюк, Е. В. Термогидродинамические основы проектирования разработки нефтяных месторождений при неизотермических условиях фильтрации, обоснование и внедрение энерго-и ресурсосберегающих технологий/ Е. В. Теслюк: дис. – Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт им. акад. А.П. Крылова. 2001.
63. Тривус, Н.А. Экспериментальное исследование взаимного растворения метанола и углеводородного конденсата/ Н.А. Тривус, А.Д. Джавадов // Разработка и эксплуатация газовых месторождений. -М.: ВНИИЭгазпром, 1970, №9, С.10-15
64. Тройникова, А. А. Экспериментальные исследования ингибиторов гидратообразования на основе хлоридов двухвалентных металлов/ А. А. Тройникова и др. // Вести газовой науки. – 2017. – №. 2 (30). – С. 104-109.
65. Тройникова, А.А. Гидратообразование в призабойной зоне и скважинах Чайядинского 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
66. 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.
67. 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
68. Тупысев, М. К. Исследование фильтрационных задач при образовании гидратов в пористой среде: дис/ М. К. Тупысев– М.: МК Тупысев, 1976.

69. Хисамутдинова, Н. И. Разработка нефтяных месторождений: В 4 т. / Под ред. Н. И. Хисамутдинова, Г. З. Ибрагимова. - М.: ВНИИОЭНГ, 1994. Т. 3: Сбор и подготовка промысловой продукции. - 149 с.
70. Чарный И.А. Подземная гидрогазодинамика / И.А. Чарный. – М.: Гостоптехиздат, 1963. – 396 с.
71. Чаяндинское месторождение. Ресурсная база для газопровода «Сила Сибири» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.gazprom.ru/projects/chayandinskoye>, свободный. – (дата обращения: 05.01.2022).
72. Чекалюк Э.Б. Термодинамика нефтяного пласта / Э.Б. Чекалюк. – М.: Недра, 1965. – 238 с.
73. Abay, H. K. Effect of ultralow concentration of methanol on methane hydrate formation / H. K. Abay et al. //Energy & fuels. – 2010. – Т. 24. – №. 2. – С. 752-757.
74. Atik, Z. Experimental gas hydrate dissociation pressures for pure methane in aqueous solutions of MgCl₂ and CaCl₂ and for a (methane+ ethane) gas mixture in an aqueous solution of (NaCl+ MgCl₂) / Z. Atik et al. //Journal of chemical & engineering data. – 2006. – Т. 51. – №. 5. – С. 1862-1867.
75. Bai, D. The effect of aqueous NaCl solution on methane hydrate nucleation and growth / Bai D. et al. //Fluid Phase Equilibria. – 2019. – Т. 487. – С. 76-82.
76. Bobev, S. Methanol—inhibitor or promoter of the formation of gas hydrates from deuterated ice? / S.Bobev, K. T. Tait //American Mineralogist. – 2004. – Т. 89. – №. 8-9. – С. 1208-1214.
77. Carroll, J. Natural gas hydrates: a guide for engineers / J. Carroll / Gulf Professional Publishing, 2020.
78. De Roo, J. L. Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solutions of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure/ J. L. De Roo et al. //AIChE Journal. – 1983. – Т. 29. – №. 4. – С. 651-657.
79. Dholabhai, P. D. Kinetics of methane hydrate formation in aqueous electrolyte solutions/ P. D. Dholabhai, N. Kalogerakis, P. R. Bishnoi //The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1993. – Т. 71. – №. 1. – С. 68-74.
80. Du, J. Experiments and prediction of phase equilibrium conditions for methane hydrate formation in the NaCl, CaCl₂, MgCl₂ electrolyte solutions/ J. Du et al. //Fluid Phase Equilibria. – 2019. – Т. 479. – С. 1-8.

81. Emons, H. H. Studies on systems of salts and mixed solvents. XXXI. On the solubility and solvation behaviour of magnesium chloride in mixed aqueous organic solvents/ H. H. Emons, K. Pollmer // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 1985. – Т. 521. – №. 2. – С. 224-230.
82. Fan, S. S. Hydrate formation of CO₂-rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions / S. S. Fan, T. M. Guo // *Journal of Chemical & Engineering Data.* – 1999. – Т. 44. – №. 4. – С. 829-832.
83. Ganji, H. A kinetic study on tetrahydrofuran hydrate crystallization/ H. Ganji, M. Manteghian, K. S. Zadeh // *Journal of chemical engineering of Japan.* – 2006. – Т. 39. – №. 4. – С. 401-408.
84. Haghghi, H. Modelling phase equilibria of complicated systems containing petroleum reservoir fluids/ H. Haghghi, A. Chapoy, B. Tohidi // *SPE Offshore Europe Oil and Gas Conference and Exhibition.* – OnePetro, 2009.
85. Haghghi, H. Phase equilibria modelling of petroleum reservoir fluids containing water, hydrate inhibitors and electrolyte solutions/ H. Haghghi et al. // *дис.* – Heriot-Watt University, 2009.
86. Higashiuchi, H. Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria of binary and ternary systems containing methanol and hydrocarbons/ H. Higashiuchi et al. // *Fluid Phase Equilibria.* – 1987. – Т. 36. – С. 35-47.
87. Istomin, V. A. Fast estimation of unfrozen water content in frozen soils/ V. A. Istomin et al. // *Earth's Cryosphere.* – 2017. – Т. 21. – №. 6. – С. 116-120.
88. Istomin, V. A. Kinetics of methane hydrate formation in highly mineralized water solutions / V. A. Istomin et al. // *Proceedings of the Conference: The 8th international conference on gas hydrates (ICGH8-2014).* - Beijing, China. – 2014
89. Kharrat, M. Experimental determination of stability conditions of methane hydrate in aqueous calcium chloride solutions using high pressure differential scanning calorimetry / M. Kharrat, D. Dalmazzone // *The journal of chemical thermodynamics.* – 2003. – Т. 35. – №. 9. – С. 1489-1505.
90. Khokhar, A. A. Gas storage in structure H hydrates/ A. A. Khokhar, J. S. Gudmundsson, E. D. Sloan // *Fluid Phase Equilibria.* – 1998. – Т. 150. – С. 383 -392.
91. Liu, Y. The growth of methane hydrate with impingement influenced by thermodynamic inhibitor / Y. Liu et al. // *Fuel.* – 2021. – Т. 304. – С. 121390.
92. Mei, D. H. Hydrate formation of a synthetic natural gas mixture in aqueous solutions containing electrolyte, methanol, and (electrolyte+ methanol) / D. H. Mei et al. // *Journal of Chemical & Engineering Data.* – 1998. – Т. 43. – №. 2. – С. 178-182.

93. Najibi, H. Experimental determination and prediction of methane hydrate stability in alcohols and electrolyte solutions / H. Najibi et al. // *Fluid Phase Equilibria*. – 2009. – T. 275. – №. 2. – C. 127-131.
94. Natarajan, V. Induction phenomena in gas hydrate nucleation / V. Natarajan, P. R. Bishnoi, N. Kalogerakis // *Chemical Engineering Science*. – 1994. – T. 49. – №. 13. – C. 2075-2087.
95. Østergaard, K. K. A general correlation for predicting the suppression of hydrate dissociation temperature in the presence of thermodynamic inhibitors/ K. K. Østergaard et al. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2005. – T. 48. – №. 1-2. – C. 70-80.
96. Pangborn, J. B. The kinetics of methyl bromide hydrate formation / J. B. Pangborn, A. J. Barduhn // *Desalination*. – 1970. – T. 8. – №. 1. – C. 35-68.
97. Pinho, S. P. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents/ S. P. Pinho, E. A. Macedo // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2005. – T. 50. – №. 1. – C. 29-32.
98. Semenov, A. P. Phase equilibrium for clathrate hydrate formed in methane+ water+ ethylene carbonate system/ A. P. Semenov et al. // *Fluid Phase Equilibria*. – 2017. – T. 432. – C. 1-9.
99. Sergeeva, D. Development of thermodynamic models for phase equilibria of water-ice-gas-hydrate in aqueous solutions of inhibitors and in porous media/ D. Sergeeva // *дис.* – 2021. – 210 P.
100. Skovborg, P. Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates/ P. Skovborg et al. // *Chemical Engineering Science*. – 1993. – T. 48. – №. 3. – C. 445-453.
101. Sloan, Jr E. D. Clathrate hydrates of natural gases/ Jr E. D. Sloan, C. A. Koh– CRC press, 2007.
102. Tariq, M. Gas hydrate inhibition: a review of the role of ionic liquids/ M. Tariq et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – T. 53. – №. 46. – C. 17855-17868.
103. 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
104. 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
105. Vysniauskas, A. A kinetic study of methane hydrate formation/ A. Vysniauskas, P. R. Bishnoi // *Chemical Engineering Science*. – 1983. – T. 38. – №. 7. – C. 1061-1072.
106. Zuo, Y. X. Prediction of gas hydrate formation conditions in aqueous solutions of single and mixed electrolytes/ Y. X. Zuo, E. H. Stenby // *SPE Journal*. – 1997. – T. 2. – №. 04. – C. 406-416.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ
ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

Рабочий объем емкости камеры	380 мл
Рабочее давление	до 150 бар
Рабочая температура	от - 40 до 200 °С
Материал камеры	Нержавеющая сталь AISI 316L
Уплотнение крышки камеры	Витон
Магнитная муфта	Передающий момент до 50 Нсм
Электродвигатель мешалки	Мощность 40 Вт, Скорость вращения до 1500 об/мин
Перемешивающий элемент газозахватывающего типа с лопаткой для стабилизации потока	
Погружная трубка с датчиком температуры	Pt 100
Термостатирующая рубашка с двойными стенками на раме камеры	
Фланцы для подключения термостата	Метрическая резьба M16x1
Смотровое окно по высоте камеры	Многослойное термостойкое стекло
Окно подсветки камеры	Сапфир
Донный сливной клапан	1 шт.
Клапан подачи газа	2 шт.
Клапан сброса давления	1 шт.
Пружинный предохранительный клапан	до 150 бар
Манометр	до 160 бар

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
ПАРАМЕТРЫ ЛИНЕАРИЗОВАННЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ
ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

Таблица 1 – Параметры линеаризованных кривых при T=274,15 К

Уравнение		n=a+b*x		
P _{эксп} , МПа	Коэф.	Значение	Стандартная ошибка	Коэффициент рассогласования Пирсона
10,0	a	0,0151	3,42E-04	0,9987
	b	0,00286	9,37E-06	
8,5	a	0,02153	1,42E-04	0,99922
	b	0,00179	3,56E-06	
7,0	a	0,01468	1,15E-05	0,99996
	b	5,74E-04	2,17E-07	

Таблица 2 – Параметры линеаризованных кривых при T=275,15 К

Уравнение		n=a+b*x		
P _{эксп} , МПа	Коэф.	Значение	Стандартная ошибка	Коэффициент рассогласования Пирсона
10,0	a	-0,0731	6,04E-04	0,99996
	b	0,0033	8,10E-06	
8,5	a	0,01851	5,34E-05	0,99995
	b	0,0015	7,52E-07	
8,0	a	0,02879	4,19E-05	1
	b	0,00132	4,28E-07	

Таблица 3 – Параметры линеаризованных кривых при T=281,15 К

Уравнение		n=a+b*x		
P _{эксп} , МПа	Коэф.	Значение	Стандартная ошибка	Коэффициент рассогласования Пирсона
11,0	a	0,00857	5,23E-05	0,9998
	b	0,00112	1,07E-06	
10,5	a	0,0079	5,86E-05	0,9997
	b	9,17E-04	1,22E-06	
10,0	a	0,02296	5,94E-05	0,9891
	b	1,84E-04	1,42E-06	

Таблица 4 – Параметры линейризованных кривых при T=283,15 К

Уравнение		n=a+b*x		
P _{эксп} , МПа	Коэф.	Значение	Стандартная ошибка	Коэффициент рассогласования Пирсона
14,0	a	0,03264	1,19E-04	0,99845
	b	9,44E-04	3,42E-06	
13,0	a	0,01932	9,57E-05	0,99912
	b	0,001	2,74E-06	
12,0	a	0,00102	1,13E-04	0,99896
	b	0,00112	2,76E-06	

Таблица 5 – Параметры линейризованных кривых при T=285,15 К

Уравнение		n=a+b*x		
P _{эксп} , МПа	Коэф.	Значение	Стандартная ошибка	Коэффициент рассогласования Пирсона
13,0	a	0,04541	1,68E-04	0,99747
	b	0,00112	4,27E-06	
12,0	a	0,01604	9,42E-05	0,99934
	b	0,00123	2,66E-06	
11,0	a	0,03543	5,79E-05	0,99885
	b	4,24E-04	1,20E-06	

Таблица 6 – Данные по регрессионному анализу начальной скорости роста гидратообразования экспериментальных кинетических кривых

Уравнение	n = a + b*τ		
Сумма квадратов разностей	2,223E-6	9,333E-6	4,311E-6
Коэф. Пирсона	0,99995	0,99951	0,99987
Условия образования	Параметр	Величина	Стандартная ошибка
C _{NaCl} =0 г/л T=274,15К, P=7,15МПа	a	0,00751	2,548E-5
	b	0,0013	7,604E-7
C _{NaCl} =20 г/л T=274,15К, P=7,41МПа	a	0,0107	6,443E-5
	b	9,912E-4	1,945E-6
C _{NaCl} =50 г/л T=274,15К, P=8,43МПа	a	0,0013	2,686E-5
	b	8,623E-4	8,727E-7

C _{NaCl} = 100 г/л T=274,15К, P=12,4МПа	a	0,0041	1,123E-5
	b	6,862E-4	3,059E-7
C _{NaCl} = 150 г/л T=274,15К, P=14,7МПа	a	8,750E-4	3,473E-5
	b	6,545E-4	9,009E-7

Таблица 7 – Параметры линеаризованных кинетических кривых при T=270,15 К

Уравнение		$v = \kappa * t + b$	
C, % масс	Коэф.	Значение	Коэф. рассогласования Пирсона
8	<i>b</i>	0,00468	0,9642
	<i>κ</i>	$6,195 * 10^{-6}$	
4	<i>b</i>	0,00642	0,9888
	<i>κ</i>	$6,209 * 10^{-5}$	
2	<i>b</i>	0,00849	0,9919
	<i>κ</i>	$3,681 * 10^{-4}$	

Таблица 8 – Параметры линеаризованных кинетических кривых при T=273,15 К

Уравнение		$v = \kappa * t + b$	
C, % масс	Коэф.	Значение	Коэф. рассогласования Пирсона
8	<i>b</i>	0,00878	0,85718
	<i>κ</i>	$1,1497 * 10^{-6}$	
4	<i>b</i>	0,01682	0,9938
	<i>κ</i>	$3,358 * 10^{-4}$	
2	<i>b</i>	0,0273	0,9948
	<i>κ</i>	$3,229 * 10^{-4}$	

Таблица 9 – Параметры линеаризованных кинетических кривых при T=275,15 К

Уравнение		$v = \kappa * t + b$	
C, % масс	Коэф.	Значение	Коэф. рассогласования Пирсона

8	<i>b</i>	0,01682	0,9935
	<i>κ</i>	$3,125 \cdot 10^{-4}$	
4	<i>b</i>	0,01214	0,9994
	<i>κ</i>	$3,724 \cdot 10^{-4}$	
2	<i>b</i>	0,01835	0,9893
	<i>κ</i>	$3,391 \cdot 10^{-4}$	

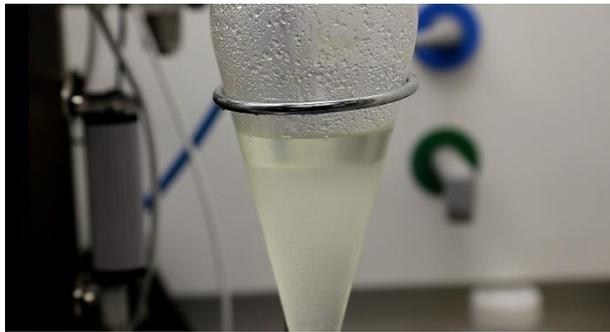
ПРИЛОЖЕНИЕ В

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ СТАБИЛЬНОСТИ И ДИНАМИКИ
РАССЛАИВАНИЯ ЭМУЛЬСИИ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ КОНДЕНСАТ – ИНГИБИТОР
ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

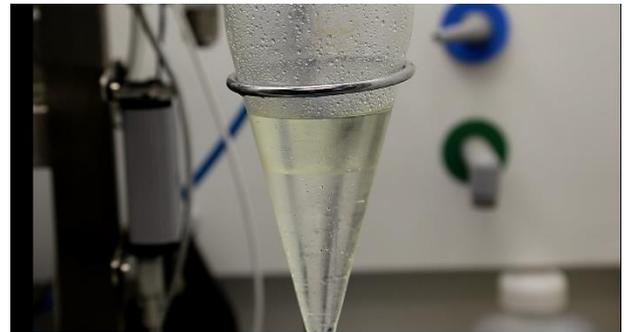
начальный момент времени



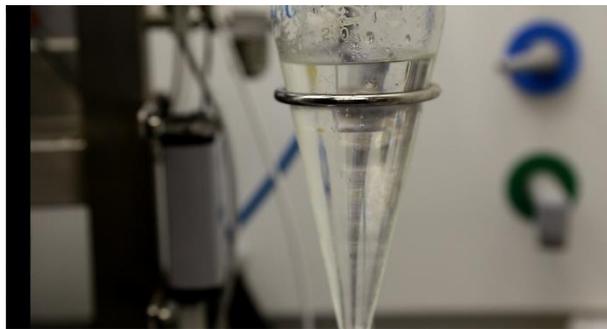
по окончании эксперимента

Рисунок 1 – Чаяндинский конденсат + ингибитор на основе хлоридов магния и кальция
разбавленный в 2 раза

начальный момент времени



по окончании эксперимента

Рисунок 2 – Ковыктинский конденсат + ингибитор на основе хлоридов магния и кальция
разбавленный в 2 разаРисунок 3 – Ачимовский конденсат + ингибитор на основе хлоридов магния и кальция
разбавленный в 2 раза по окончании эксперимента (начальный момент времени зафиксировать
не удалось)



начальный момент времени



по окончании эксперимента

Рисунок 4 – Чаяндинский конденсат + ингибитор на основе хлоридов магния и кальция разбавленный в 3 раза



начальный момент времени

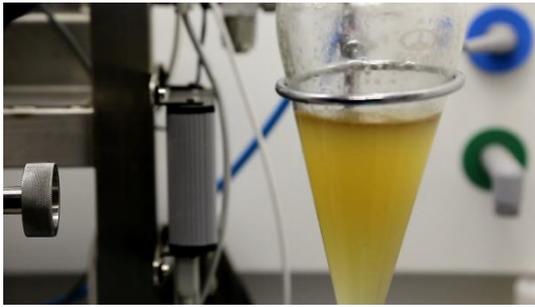


по окончании эксперимента

Рисунок 5 – Ковыктинский конденсат + ингибитор на основе хлоридов магния и кальция разбавленный в 3 раза



Рисунок 6 – Ачимовский конденсат + ингибитор на основе хлоридов магния и кальция разбавленный в 3 раза по окончании эксперимента (начальный момент времени зафиксировать не удалось)



начальный момент времени



по окончании эксперимента

Рисунок 7 – Чайдинский конденсат + ингибитор на основе хлоридов магния и кальция
разбавленный в 4 раза



начальный момент времени



по окончании эксперимента

Рисунок 8 – Ковыктинский конденсат + ингибитор на основе хлоридов магния и кальция
разбавленный в 4 раза



начальный момент времени



по окончании эксперимента

Рисунок 9 – Ачимовский конденсат + ингибитор на основе хлоридов магния и кальция
разбавленный в 4 раза



начальный момент времени



по окончании эксперимента

Рисунок 10 – Чайдинский конденсат + ингибитор метанол, разбавленный в 2 раза



начальный момент времени



по окончании эксперимента

Рисунок 11 – Ковыктинский конденсат + ингибитор метанол, разбавленный в 2 раза



начальный момент времени



по окончании эксперимента

Рисунок 12 – Ачимовский конденсат + ингибитор метанол, разбавленный в 2 раза

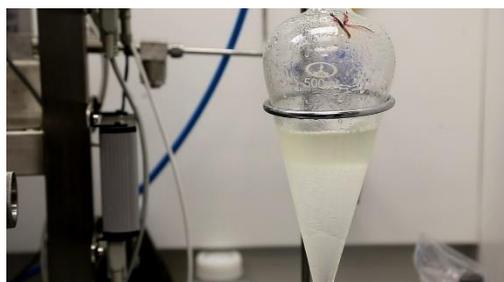


начальный момент времени

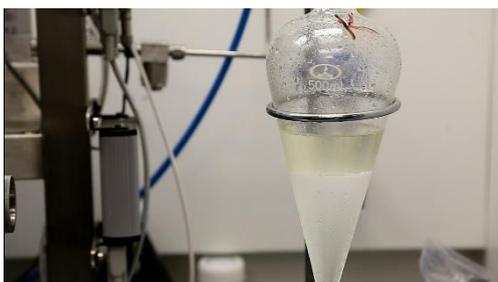


по окончании эксперимента

Рисунок 13 – Чайядинский конденсат + ингибитор метанол, разбавленный в 3 раза



начальный момент времени



по окончании эксперимента

Рисунок 14 – Ковыктинский конденсат + ингибитор метанол, разбавленный в 3 раза



начальный момент времени



по окончании эксперимента

Рисунок 15 – Ачимовский конденсат + ингибитор метанол, разбавленный в 3 раза

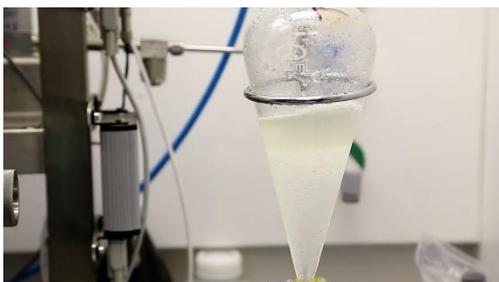


начальный момент времени

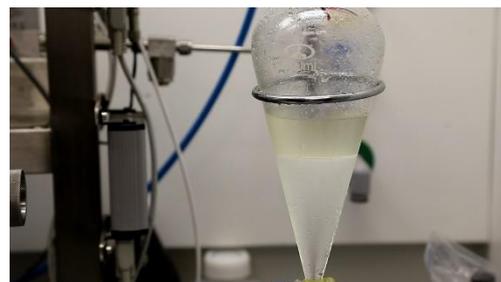


по окончании эксперимента

Рисунок 16 – Чайдинский конденсат + ингибитор метанол, разбавленный в 4 раза



начальный момент времени

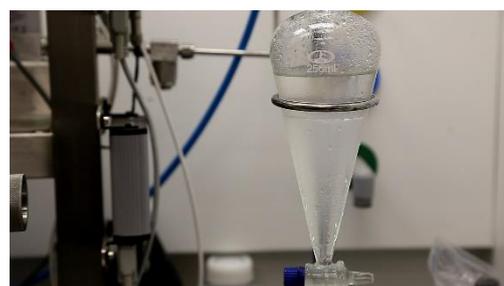


по окончании эксперимента

Рисунок 17 – Ковыктинский конденсат + ингибитор метанол, разбавленный в 4 раза



начальный момент времени



по окончании эксперимента

Рисунок 18 – Ачимовский конденсат + ингибитор метанол, разбавленный в 4 раза



начальный момент времени



по окончании эксперимента

Рисунок 19 – Чайндинский конденсат + ингибитор этиленгликоль, разбавленный в 2 раза



начальный момент времени



по окончании эксперимента

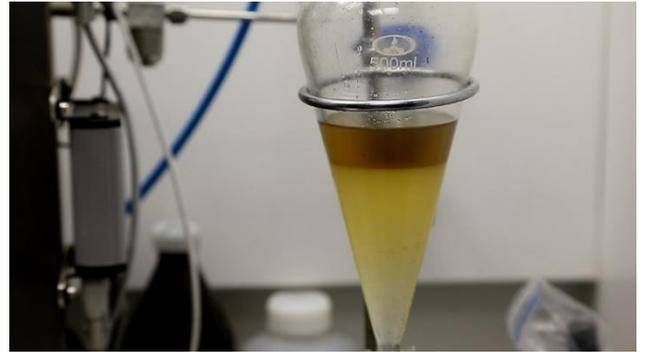
Рисунок 20 – Ковыктинский конденсат + ингибитор этиленгликоль, разбавленный в 2 раза



Рисунок 21 – Ачимовский конденсат + ингибитор этиленгликоль, разбавленный в 2 раза по окончании эксперимента (начальный момент времени зафиксировать не удалось)



начальный момент времени

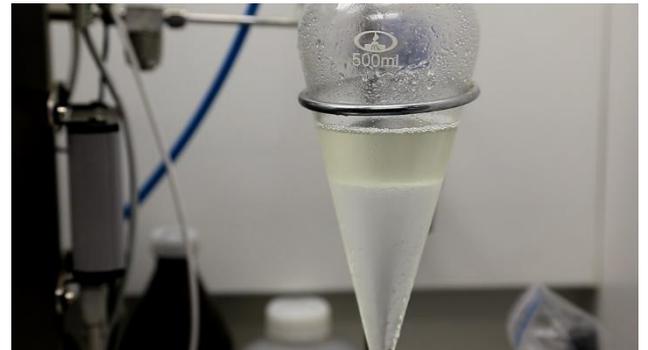


по окончании эксперимента

Рисунок 22 – Чайндинский конденсат + ингибитор этиленгликоль, разбавленный в 3 раза



начальный момент времени



по окончании эксперимента

Рисунок 23 – Ковыктинский конденсат + ингибитор этиленгликоль, разбавленный в 3 раза



начальный момент времени



по окончании эксперимента

Рисунок 24 – Ачимовский конденсат + ингибитор этиленгликоль, разбавленный в 3 раза



начальный момент времени

по окончании эксперимента

Рисунок 25 – Чайдинский конденсат + ингибитор этиленгликоль, разбавленный в 4 раза



начальный момент времени

по окончании эксперимента

Рисунок 26 – Ковыктинский конденсат + ингибитор этиленгликоль, разбавленный в 4 раза



начальный момент времени

по окончании эксперимента

Рисунок 27 – Ачимовский конденсат + ингибитор этиленгликоль, разбавленный в 4 раза

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО УСЛОВИЯМ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В
РАСТВОРАХ МЕТАНОЛА И ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ РАЗЛИЧНОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ

Таблица 1 – Значения сдвига температурной кривой в присутствии ингибитора гидратообразования

Номер эксперимента	Массовая доля в растворе, масс. %			Термобарические условия образования гидрата CH ₄		ΔT сдвиг температуры в растворе ингибитора относительно чистой воды, К
	CH ₃ OH	NaCl	CaCl ₂	T, К	P, МПа	
1 [98]	5	-	-	272,83	3,099	2,09
				278,1	5,267	1,95
				281,04	7,188	2
				283,76	9,788	2,09
				286,01	12,766	2,14
2	10,01	-	-	270,26	3,013	4,4
				275,4	5,048	4,23
				277,01	5,986	4,28
				278,36	6,903	4,3
				279,05	7,453	4,33
				279,9	8,186	4,35
				281,5	9,816	4,38
				283,68	12,788	4,49
3	20	-	-	264,73	2,991	9,86
				269,83	4,976	9,66
				271,63	5,988	9,67
				272,95	6,909	9,72
				273,64	7,434	9,72
				274,45	8,154	9,76
				276,55	10,373	9,81

				278,19	12,706	9,92
4	30,01	-	-	257,88	2,952	16,59
				263,12	4,903	16,23
				265	5,938	16,22
				266,58	7,009	16,22
				267,18	7,495	16,25
				267,94	8,141	16,26
				269,53	9,777	16,31
				271,69	12,753	16,45
5	39,99	-	-	251,13	3,086	23,75
				255,69	4,76	23,37
				257,71	5,842	23,35
				259,33	6,908	23,34
				260,01	7,489	23,42
				260,98	8,346	23,45
				262,32	9,729	23,48
				264,48	12,76	23,67
6	44,68	-	-	252,75	5,093	26,97
				256,15	7,286	27,02
				258,89	9,976	27,13
				260,95	12,939	27,32
7	49,99	-	-	243,02	2,978	31,53
				248,42	5,029	31,18
				250,01	5,936	31,2
				249,99	5,928	31,21
				251,41	6,899	31,24
				252,26	7,517	31,2
				252,25	7,528	31,22
				252,71	7,994	31,32
				254,5	9,761	31,33
				256,49	12,761	31,66
8 [80]	-	3	-	272,55	2,71	1,25

				274,25	3,27	1,22
				276,35	4,09	1,26
				277,25	4,51	1,25
				278,35	5,08	1,23
				279,45	5,74	1,26
9	-	5	-	273,25	3,2	2,1
				273,75	3,31	2,0
				279,95	6,31	2,1
				281,15	7,22	2,15
				281,25	7,28	2,0
				285,05	11,1	2,1
				287,75	15,61	2,2
10	-	-	1,5	273,35	2,85	1,05
				275,45	3,6	1,05
				279,15	5,18	1,0
				281,75	6,79	1,1
				284,45	9,1	0,95
11	-	-	5	279,95	6,32	2,05
				281,75	7,56	2,0
				282,55	8,31	2,1
				283,65	9,45	2,05
				284,45	10,3	2,0
12	-	-	10	278,35	6,58	9,9
				280	7,63	9,75
				281,15	8,82	9,8
				282,25	10,02	9,88
13 [92]	-	10	-	267,1	0,81	4,95
				269,2	1,01	4,95
				271	1,3	4,9
				273,4	1,66	5,0
				275,5	2,12	4,8
				277,6	2,66	4,85
				277,7	2,68	5,0
				279,8	3,43	4,95
14	-	-	10	266,7	0,63	3,8

				269,2	0,88	3,85
				271,1	1,14	3,8
				273,5	1,44	3,84
				275,4	1,88	3,8
				277,4	2,48	3,75
				279,7	3,34	3,8
15	10	-	-	266,8	0,61	2,95
				269	0,79	2,9
				271,2	1	2,85
				273,2	1,03	2,95
				275,4	1,68	2,9
				277,5	2,14	3,0
				279,5	2,71	2,8
16	20	-	-	264,5	0,74	9,1
				266,6	1,2	9,0
				268,6	1,51	9,2
				270,6	1,91	9,1
				272,8	2,48	9,0
				275,4	3,4	9,1
				277,6	4,5	8,9
17	10	10	-	264,7	1,05	10,1
				267	1,4	10,0
				269	1,78	10,1
				271	2,47	10,0
				273,4	3,18	9,9
				275,4	3,98	10,2
				277,5	4,9	10,1
18	30	-	-	262,6	1,6	15,2
				264,7	1,97	15,25
				266,9	2,24	15,3
				267,9	2,56	15,2
				268,9	2,85	15,2
				270,2	3,2	15,1
19	20	10	-	260,8	1,7	15,65

				262,4	2,06	15,55
				264	2,56	15,7
				265,5	3,06	15,5
				267,5	3,98	15,55
				269	4,96	15,6
20	10	-	10	267	1,1	9,0
				269	1,58	9,2
				270,8	1,84	9,1
				273,5	2,57	9,0
				275,5	3,42	9,1
				277,5	4,43	9,2
				279,4	5,95	9,1
21	20	-	10	264,5	1,47	14,1
				266,1	2,05	14,0
				267,6	2,66	14,2
				269,1	3,44	14,1
				270,7	4,34	14,15
				272,4	5,89	14,1
22 [84]	-	1	-			0,6
		5				3
		10				6,8
		15				11
		18				14,3
23	-	-	4,7			2,5
			9,4			5,5
			14,1			10,2
			18,8			16,5
			23,5			25,9
24	-	1	3			2,1
		5	3			5,4
		10	3			10
		15	3			14,8
		18	3			20,7
25 [95]	-	5	-			2,32
	-	10	-			4,97

	-	15	-			8,16
	-	20	-			12,13
	-	25	-			17,12
26	-	-	5			1,88
	-	-	10			4,58
	-	-	15			8,36
	-	-	20			13,43
	-	-	25			20,03
	-	-	30			28,39

**ПРИЛОЖЕНИЕ Д. ДАННЫЕ ПО РАСТВОРИМОСТИ ХЛОРИДОВ МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ,
НАТРИЯ И КАЛИЯ В ВОДЕ И МЕТАНОЛЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Таблица 1 – Растворимость хлоридов в воде при различных температурах [36]

Т, °С	Растворимость хлоридов в воде							
	CaCl ₂		MgCl ₂		NaCl		KCl	
	масс. %	г/100 г H ₂ O	масс. %	г/100 г H ₂ O	масс. %	г/100 г H ₂ O	масс. %	г/100 г H ₂ O
0	37,3	59,5	34,6	52,9	26,3	35,7	21,9	28,1
10	39,3	64,7	34,9	53,6	26,3	35,7	23,8	31,2
20	42,7	74,5	35,3	54,6	26,4	35,9	25,5	34,2
25	45,3	82,8	35,4	54,7	26,5	35,9	26,4	35,9
30	50,1	100,4	35,8	55,8	26,5	36,1	27,1	37,2
35	51,5	106,2	36,2	56,6	26,6	36,2	27,9	38,6
40	53,4	114,6	36,5	57,5	26,7	36,4	28,6	40,1
45	56,6	130,4	36,9	58,4	26,8	36,6	29,3	41,4
50	56,9	132,0	37,2	59,2	26,9	36,8	30,0	42,9
60	57,8	137,0	37,9	61,0	27,1	37,2	31,4	45,8
70	58,6	141,5	38,9	63,5	27,4	37,7	32,7	48,6
80	59,5	146,9	39,8	66,1	27,6	38,1	33,9	51,3
90	60,4	152,5	41,0	69,5	28,1	39,1	35,0	53,8
100	61,3	158,4	42,3	73,3	28,5	39,9	36,0	56,3

Таблица 2 – Растворимость хлоридов в метаноле при различных температурах [54], [97]

Т, °С	Растворимость хлоридов в метаноле
-------	-----------------------------------

	CaCl ₂		MgCl ₂		NaCl		KCl	
	масс. %	г/100 г метанола	масс. %	г/100 г метанола	масс. %	г/100 г метанола	масс. %	г/100 г метанола
0	17,85	21,7	13,4	15,5				
10	20,15	25,2	13,6	15,7				
20	22,60	29,2	13,8	16,0	1,40	1,42		
25	24,00	31,6	14,1	16,3	1,38	1,40	0,52	0,52
30	25,20	33,7	14,3	16,7	1,36	1,38	0,55	0,55
35	26,50	36,1	14,7	17,2	1,34	1,36	0,57	0,57
40	27,80	38,5	15,1	17,8	1,32	1,34	0,59	0,59
45	29,25	41,3	15,5	18,3	1,30	1,31	0,61	0,61
50	30,70	44,3	15,9	18,9	1,28	1,30	0,63	0,63
55	32,10	47,3	16,4	19,6				

Таблица 3 – Растворимость солей в ВМР различного состава при T = 25 °C [36, 81, 97]

масс. % метанола в ВМР		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
CaCl ₂	масс. %	45,3	48,5	48,7	49,0	50,5	49,2	45,4	41,7	38,8	30,9	24,0
	г/100 г ВМР	81,5	94,3	94,8	96,1	102,2	96,8	83,1	71,7	63,4	44,8	31,6
MgCl ₂	масс. %	35,4	35,4	35,4	35,6	37,1	37,0	22,2	16,2	15,5	14,8	14,1
	г/100 г ВМР	56,8	55,7	54,5	55,1	58,9	58,7	28,5	19,4	18,4	17,4	16,4
NaCl	масс. %	26,5	22,8	19,3	16,1	13,0	10,0	7,2	4,8	3,1	2,1	1,4
	г/100 г ВМР	36,0	29,5	24,0	19,1	14,9	11,1	7,8	5,1	3,2	2,2	1,4
KCl	масс. %	26,4	21,3	17,4	13,4	9,91	6,65	4,61	2,73	1,47	0,84	0,52
	г/100 г ВМР	35,9	27,1	21,0	15,5	11,0	7,12	4,83	2,81	1,49	0,85	0,52

**ПРИЛОЖЕНИЕ Е. РАСЧЕТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ МИНИМАЛЬНОГО УДЕЛЬНОГО РАСХОДА
ИНГИБИТОРА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ**

Таблица 1 – Минимальный удельный расход минерализованной воды в зависимости от термобарических параметров на устье скважин Чаяндинского НГКМ. Пластовая температура принята равной 10 °С, а давление – 13,3 МПа

Устьевая температура, °С	Устьевое давление, МПа	X ₂ , масс. %	Расход рассола (пластовой воды), г/1000 м ³
X = 350 г/л (28,1 масс. %)			
0	9,5	24,46	300,0
	9,0	24,27	271,5
	8,5	24,08	243,3
-1	9,5	25,12	416,0
	9,0	24,91	376,7
	8,5	24,75	338,7
-2	9,5	25,76	589,9
	9,0	25,59	531,5
	8,5	25,41	476,6
-3	9,5	26,37	878,1
	9,0	26,21	780,5
	8,5	26,04	692,1
-4	9,5	26,96	1447,9
	9,0	26,81	1246,0
-5	9,5	27,53	3101,9
	9	27,38	2426
	8,5	27,23	1950,4

Таблица 2 – Минимальный удельный расход минерализованной воды в зависимости от термобарических параметров на устье скважин Ковыктинского ГКМ. Пластовая температура принята равной 57 °С, а давление – 25 МПа

Устьевая температура, °С	Устьевое давление, МПа	X ₂ , масс. %	Расход пластовой воды, г/1000 м ³
X = 342 г/л (27,6 масс. %)			
15	15	11,46	394,2
16	15	9,94	306,4
17	15	8,22	225,7
18	15	6,19	150,2
19	15	3,62	76,5
20	15	0,00	0,0

Таблица 3. Минимальный удельный расход ВМР концентрацией 80 масс. % для ингибирования гидратообразования с учетом выноса пластовой воды с минерализацией 30 масс. % (~370 г/л) Чайяндинского НГКМ

T ₂	P ₂	G _{wat,1}	X _{s,2}	X _{m,2}	G _m	G ₂
°С	МПа	г/1000 м ³	масс. %	масс. %	г/1000 м ³	г/1000 м ³
2	10,5	0	0,00	31,97	690,9	254,7
2	10,5	100	9,84	21,51	518,6	304,8
2	10,5	126,3	23,41	0	0	0
-2	10	0	0,00	37,40	685,1	302,6
-2	10	100	7,79	29,26	599,0	385,2
-2	10	200	14,25	19,56	428,8	421,1
-2	10	300	21,29	7,84	181,6	422,7
-2	10	400	27,49	-	-	-
-2	10	500	29,61	-	-	-
-6	9	0	0,00	41,95	649,0	335,1
-6	9	100	6,83	34,74	608,2	439,1
-6	9	200	11,83	27,32	516,8	507,1
-6	9	300	15,92	20,66	415,9	565,3
-6	9	400	19,29	14,96	318,1	622,1

-6	9	500	22,02	10,26	229,5	681,3
-10	8,5	0	0,00	46,37	622,5	372,3
-10	8,5	100	6,03	39,91	617,9	497,5
-10	8,5	200	10,18	33,78	573,2	589,2
-10	8,5	300	13,37	28,63	523,4	672,9
-10	8,5	400	15,88	24,42	477	755,6
-10	8,5	500	17,87	21,02	436,4	839,5

Таблица 4 - Минимальный удельный расход ВМР концентрацией 85 масс. % для ингибирования гидратообразования с учетом выноса пластовой воды с минерализацией 26 масс. % (~340 г/л)

Ковыктинского ГКМ

T_2	P_2	$G_{wat,1}$	$X_{s,2}$	$X_{m,2}$	G_m	G_2
°С	МПа	г/1000 м ³	масс. %	масс. %	г/1000 м ³	г/1000 м ³
15	14	354	10,80	0,00	0,0	903,0
15	14	300	9,55	1,9	92,8	866,8
15	14	200	6,94	5,31	255,6	795,1
15	14	100	3,85	8,69	399,90	716,9
15	14	0	0,00	11,66	510,20	630,0
8,8	13	1078	17,68	0,00	0,0	1679,0
8,8	13	500	11,11	10,72	441,8	1241,2
8,8	13	300	7,69	15,43	594,5	1075,6
8,8	13	200	5,58	18,00	666,9	988,2
8,8	13	100	3,08	20,63	731,2	895,7
8,8	13	0	0,00	23,11	778,0	795,0
7,9	10,3	1006	17,31	0,00	0,0	1603,0
7,9	10,3	500	11,30	9,75	355,6	1220,6
7,9	10,3	300	7,83	14,52	492,9	1056,3
7,9	10,3	200	5,69	17,12	557,5	969,5
7,9	10,3	100	3,14	19,78	614,4	877,7
7,9	10,3	0	0,00	22,28	655,2	777,6