

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАНОЛА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

А.Н. Гурбанов, Е.Х. Искендеров

*ГНКАР «Институт научных исследований», Азербайджан, г. Баку, ул. Зардаби, 88,
тел./факс (99412) 4335390, e-mail: aznsell@eidata.net*

Розглядаються методи боротьби з гідратуутворенням та гідратовідкладенням в системах видобування, підготовки і транспортування природного газу. Показані перспективи використання як інгібітора гідратуутворення метанолу, а також пропонується методика оцінки об'ємів його використання залежно від складу природного газу і технології підготовки його до транспортування.

Ключові слова: гідратуутворення, інгібітор гідратуутворення, метанол, природний газ.

Рассматриваются методы борьбы с гидратообразованием и гидратоотложением в системах добычи, подготовки и транспортировки природного газа. Показаны перспективы использования в качестве ингибитора гидратообразования метанола, а также предложена методика оценки объемов его потребления в зависимости от состава природного газа и технологии подготовки его к транспортировке.

Ключевые слова: гидратообразование, ингибитор гидратообразования, метанол, природный газ.

The methods of dealing with hydrate formation and hydrate sediments in systems of production, preparation and transportation of natural gas are considered. Prospects for use as a hydrate inhibitor of methanol are shown, and the method of estimating the volume of consumption depending on the composition of natural gas and technology prepare it for transportation are proposed.

Keywords: hydrate formation, hydrate inhibitor, methanol, natural gas

Обеспечение высоких темпов развития нефтяной и газовой промышленности и повышение качества природного газа, подаваемого в магистральный газопровод, требуют разработки и внедрения новых технологических процессов промышленной обработки газа с использованием доступных высокоэффективных и экологически чистых ингибиторов и абсорбентов для осушки газа и предотвращения образования гидратов в системе.

В связи с этим, в последние годы перед нефтегазовой промышленностью возник ряд проблем, связанных со специфическими условиями эксплуатации газоконденсатных месторождений, к числу которых можно отнести создание ингибиторов с синергетическим действием для одновременной осушки газа и предотвращения образования гидратов в системе, упрощения технологии подготовки газа и обеспечения сохранения экологической чистоты региона. Используемый ингибитор гидратообразования метанол позволяет обеспечить борьбу с технологическими осложнениями в процессе эксплуатации газлифтных скважин, промышленного сбора и транспорта природных газов [1,2].

Многолетний опыт эксплуатации газовых, газоконденсатных месторождений и магистральных газопроводов в нашей стране и за рубежом показывает, что эффективность работы газопроводов зависит от качества обработанного и транспортируемого газа. Результаты обследования работы газовых скважин и установок комплексной подготовки газа и магистральных газопроводов показали, что при неудовлетворительной обработке газа на промыслах в магистральный газопровод вместе с потоком газа попадает жидкость (вода и конденсат), содержащая агрессивные компоненты, что при-

водит к резкому нарушению режима работы скважин, установок по подготовке газа, газопроводов, снижению их пропускной способности, образованию гидратов, увеличению энергозатрат на подготавливаемый газ, снижению надежности бесперебойного газоснабжения и т.д.

Неудовлетворительная обработка газа на промыслах происходит, в основном, из-за отставания обустройства месторождений от темпов их разработки, а также недостатков в строительстве дожимных компрессорных станций и холодильных машин, характеризующихся высокой стоимостью и большим объемом строительно-монтажных работ.

Самым распространенным и эффективным методом осушки газа и предотвращения образования гидратов, коррозии и солеотложения является впрыск ингибиторов в газовый поток, в затрубное пространство скважин перед сепаратором или теплообменником. В качестве осушителя газа широко применяются гликоли, ингибитор против гидратообразования – метанол. В последнее время в качестве ингибитора гидратообразования применяются смеси пластовой воды с метанолом.

С целью сокращения удельного расхода ингибиторов гидратообразования академиком А.Х.Мирзаджанзаде была предложена новая технология, основанная на использовании "памяти" воды в отношении химических реагентов, применяемых в бурении и транспортировке нефти и газа [3]. Сущность этой концепции заключается в том, что гранулированные минеральные полимеры насыщаются ингибитором и природный газ, насыщенный водой, пропускают через слой гранул. Ассоциаты воды, содержащиеся в потоке природного газа, контакти-

ругот со слоєм інгібітора на поверхні гранул неорганічного полімера. Така технологія була испытана с применением бентонита. Сущность інгібіторного действия заключається в том, что он катализирует процесс разрушения больших ассоциатов до мелких фрагментов, способствует сдвигу равновесия в сторону исходных компонентов. При контактировании ассоциатов воды с поверхностью полимерных гранул, насыщенных інгібітором, происходит распад таких больших ассоциатов на мелкие фрагменты за счет катализа, обеспечивающего неравновесность процесса гидратообразования.

Разработка газовых и газоконденсатных месторождений республики, продукция которых содержит большое количество агрессивных примесей, минеральных солей и других компонентов, приводит к технологическим осложнениям, что, в свою очередь, нарушает режим работы скважин, установок комплексной подготовки газа и магистральных газопроводов.

Следует отметить, что при определении равновесной температур гидратообразования необходимо учитывать степень минерализации пластовых вод. Экспериментальным путем установлено, что в присутствии солей равновесная температура гидратообразования значительно снижается, т.е. она зависит от концентрации минеральных солей в системе.

На практике для борьбы с образованием гидратов широко применяется інгібірование газа – подача інгібітора в поток газа.

В настоящее время почти на всех газоконденсатных месторождениях для борьбы с гидратообразованием при добыче и промышленной подготовке газа в качестве інгібітора широко применяется метанол. Его преимуществом является высокая степень понижения температуры гидратообразования, способность быстро разлагать уже образовавшиеся гидратные пробки, малая вязкость и низкая температура замерзания водных растворов.

Метанол, вводимый в газовый поток, благодаря малой вязкости и высокой упругости паров, легко распыляется и интенсивно испаряется. Благодаря своей летучести, что приводит к перераспределению паров воды и газа, он способствует интенсивному разрушению гидратов [4,5].

Метанол полностью растворяется в воде и газе. Однако, наряду с преимуществами, он имеет и недостатки: ядовит, токсичен, пожароопасен, загрязняет окружающую среду. Он летуч и его пары особенно опасны для жизни обслуживающего персонала на промыслах. Доза отравления – 10-15мл., доза смертности – 30мл.

Для предотвращения образования гидратов метанол вводится в поток газа перед местом возможного гидратообразования. В скважине он обычно подается в забой через затрубное пространство. На установках комплексной подготовки газа метанол вводится в поток газа перед штуцерами или теплообменными аппаратами, так как в этих технологических местах возникает опасность образования гидратов.

Большие потери метанола наблюдаются на установках регенерации водометанольного раствора, что связано с его более низкой по сравнению с водой температурой кипения.

Несмотря на вышеуказанные технологические недостатки, в настоящее время на большинстве газоконденсатных месторождений на территории бывшего Союза и нашей республики в целях предотвращения образования гидратов расходуется огромное количество метанола.

В настоящее время на нефтегазодобывающих управлениях ПО «Азнефть» НГДУ «Гум адасы»; НГДУ «Нефт дашлары»; НГДУ «28 Мая»; НГДУ им.Н.Нариманова; НГДУ им. А.Амирова; НГДУ «Булла-дениз»; НГДУ «Абшероннефть» при добыче, сборе и подготовке газа к транспорту с целью обеспечения безгидратного режима, фактические показатели метанола зависят от технологии подачи его в газовый поток; существует усовершенствованная методика расчета норм затрат метанола.

На основе результатов научно-исследовательских работ по определению норм затрат метанола осуществлен сбор данных и выбрана методика, согласно которой при понижении температуры образования гидратов концентрация метанола составила ~ 40% масс. (НГДУ им. А.Амирова). На скважинах НГДУ давление в устье Р_{скв}=4,5-12,2МПа; t=25-27°C. Давление газа на выходе из сепаратора после дросселирования в 3 ступени Р=1,0-1,2МПа, температура падает на 4-5°C; на основе фактических показателей количество метанола составило 1,51кг на 1000м³ газа. Потери метанола составили 10-12%.

На морских месторождениях ПО «Азнефть» добыча, сбор и подготовка нефти и газа осуществляется по следующей технологии.

Смесь продукции эксплуатируемой скважины после дросселирования с давлением 5-6 МПа и температурой 15-20°C по централизованному трубопроводу поступает в технологический блок (ТБ), где происходит отделение газовой фазы от жидкой. Затем газ с давлением 4,8-5,8 МПа поступает в замерный узел, далее газ распределяется между коллекторами и направляется в сепаратор.

Для предотвращения образования гидратов в систему перед сепаратором в газовый поток впрыскивается інгібітор метанол. Затем газ через коллектор направляется на газосборный пункт. Здесь газ проходит двух- или трехступенчатую сепарацию, в которой осуществляется отделение от газа жидкой фазы и механической примеси. Потом газ под давлением 2,1-2,5 МПа направляется в магистральный газопровод. На входе и выходе из сепараторов, где производится дросселирование газа, в поток всprysкивается інгібітор. Выделившаяся из газа жидкая фаза (вода + конденсат) собирается в емкость, где происходит дегазация углеводородного конденсата. Затем конденсат направляется на нефтегазоперерабатывающий завод, а вода собирается на хранение.

Таблица 1 – Показатели работы газоконденсатных скважин НГДУ "Наримановнефть"

№ скваж.	Давление, МПа			Добыча газа, тыс. м ³ /сут	Добыча, т/сут	
	P _{буфер}	P _{з.т.}	P _{уст.скв.}		вода	конденсат
525	3,3	3,2	3,0	100	10	6
552	2,2	2,0	1,8	35	8	1
561	4,4	4,0	3,8	140	7	8
569	9,4	8,2	8,0	180	5	30
588	4,9	4,7	4,5	180	-	17
589	11,6	11,5	10,8	380	2	33
693	6,1	6,0	5,2	215	3	19
704	7,8	5,6	5,0	100	7	9
578	8,6	7,4	6,3	160	-	19

В НГДУ "Нефтяные камни" процесс добычи нефти осуществляется газлифтным способом. В качестве рабочего агента используется компримированный газ. Газ поступает из месторождений "Гюнешли" (НГДУ "28 Мая"). Ежесуточно 600-800 тысяч м³ низконапорного газа (0,46-0,5 МПа) с температурой 6⁰С поступает на дожимную компрессорную станцию (ДГКС) марки 10ГНК 2/5/55. Здесь газ дожимается на двух ступенях: в первой ступени – до 1,5 МПа, а во второй ступени – до 3,25 МПа. При сжижении газа в компрессорах, его температура повышается до 105-125⁰С, поэтому после каждой ступени с помощью охладителя (вода) температура газа снижается до 20-25⁰С. Из компрессорной станции выходящий газ с давлением 3,8 МПа, проходя через сепаратор, направляется в газлифтные скважины.

Так как газопроводы проходят через морские воды, температура газа снижается до 5-7⁰С, происходит выделение жидкости из газовой фазы, что приводит к образованию гидратов в системе. В связи с этим, дебиты газлифтных скважин уменьшаются, происходят потери большого объема газа и не обеспечивается бесперебойная подача газа в газлифтной системе. Для предотвращения образования гидратов на выходе ДГКС в газовый поток впрыскивается ингибитор метанол. С целью определения фактической нормы расхода ингибитора, которая значительно влияет на себестоимость газа, на входе и выходе ДГКС были отобраны образцы жидкой фазы (смесь + вода + конденсат) и определены физико-химические характеристики в лабораторных условиях.

Ниже приводятся результаты исследований углеводородного конденсата:

- плотность, кг/м³ — 763-764;
- коэффициент преломления, П_д²⁰ — 1,430;
- средняя молекулярная масса — 140;
- физико-химические свойства воды:
- плотность, кг/м³ — 1050,
- pH среды — 6,5;
- общее количество солей — 69,6 г/л воды.

На основании результатов проведенных экспериментальных исследований установлено, что если из ДГКС и сепаратора жидкая фаза не будет полностью выделяться, то за счет изменения давления и температуры газа в газопро-

воде оставшаяся жидкость приведет к отложению минеральных солей в нефтегазопромысловом оборудовании.

В НГДУ "Наримановнефть" в настоящее время эксплуатируется газоконденсатное месторождение "Дуванны дениз", термодинамические и технологические показатели которого приведены в таблице 1.

Добываемая газоконденсатная смесь из различных скважин с помощью двух газопроводов направляется в газосборочный пункт (ГСП), где газ проходит через двухступенчатый сепаратор. От газовой фазы отделяется вода и конденсат. Газ через общий коллектор поступает в газоконпрессорный цех и направляется на установку осушки. Осушенный и очищенный газ с установки через газопровод направляется на Карадгский газоперерабатывающий завод, конденсат транспортируется на нефтесборочный пункт, который находится в Сангачалах. Затем конденсат направляется потребителям.

В НГДУ "28 Мая" были проанализированы некоторые технические, термодинамические параметры и технологические показатели газоконденсатных скважин. Результаты приведены в таблице 2.

Следует отметить, что высоконапорный газ используется при добыче нефти в более, чем 100 газлифтных нефтяных скважинах. При обследовании режима работы эксплуатируемых газоконденсатных скважин выявлено, что при изменении температуры и давления газа в технологических линиях и газопроводах наблюдается интенсивное образование гидратов. Это и приводит к нарушению нормальных режимов работы газопроводов, а в некоторых случаях и к их остановке на газоконденсатных месторождениях, где добыча, сбор и подготовка газа осуществляется методом низкотемпературной сепарации (НТС).

Газоконденсатная смесь из скважины под давлением 12÷18 МПа и с температурой 22-25⁰С после дросселирования с давлением 8-12 МПа поступает на 1-ую ступень сепарации, где происходит отделение жидкой фазы (вода + конденсат) от газовой. Далее газ, пройдя через 2-ую ступень сепаратора после дросселирования, под давлением 7-8 МПа направляется в

Таблица 2 – Термодинамические показатели работы скважин НГДУ "28 Мая"

№ скв.	Давление газа, МПа			Добыча газа, тыс.м ³ /сут	Добыча конденсата, т/сут	Добыча пластовой воды т/сут
	устье скважины	затрубное пространство	линейное			
23	16,8	16,8	12,2	210000	14	-
24	14,0	14,0	10,0	370000	201	-
84	15,6	14,1	10,0	240000	50	-
88	16,5	15,5	12,5	140000	29	-
100	12,8	12,7	11,0	158000	45	
155	18,7	18,4	10,5	100000	20	1
212	16,5	17,5	10,0	120000	60	1

Таблица 3 – Показатели работы газоконденсатных скважин НГДУ "Гум адасы"

№ скваж.	Давление, МПа			Добыча газа, тыс. м ³ /сут	Добыча, т/сут	
	Р _{буфер}	Р _{з.т.}	Р _{уст.скв.}		вода	конденсат
24	1,8	2,7	1,4	60,0	3,6	0,5
146	2,5	3,7	2,2	75,0	2,0	1,9
198	1,6	2,6	1,4	80,0	0,6	3,0
238	3,9	5,2	3,0	140,0	1,5	5,5
170	4,1	6,2	3,0	60,0	1,2	10,5
179	2,2	3,2	1,9	80,0	2,8	2,0
181	3,6	5,4	3,0	50,0	2,7	2,0

газифтную скважину. При дросселировании газа наблюдается образование гидратов в технологических линиях.

Для предотвращения образования гидратов в системе в определенных точках в газовый поток впрыскивается ингибитор метанол. Подача метанола в газовый поток осуществляется с помощью дозаторного насоса.

Из разных платформ и скважин были отобраны образцы смеси конденсат + пластовая вода.

В лабораторных условиях были определены их основные показатели:

по скважине № 155 $\rho_4^{20} = 768 \text{ кг/м}^3$;

по скважине № 212 $\rho_4^{20} = 884 \text{ кг/м}^3$.

Исследован фракционный состав конденсата в зависимости от температуры:

температура начала кипения

по скважине № 155 — 49⁰С,

по скважине № 212 — 64⁰С;

температура конца кипения:

по скважине № 155 — - 70⁰С,

по скважине № 212 — - 272⁰С.

Определены также плотность, содержание минеральных солей и ионный состав пластовой воды месторождения "Гюнешли":

плотность — 1010 ÷ 1015 кг/м³;

рН среды — 6,5 ÷ 6,9;

общее количество минеральных солей — 8- 9 г/л;

ионный состав: K⁺+Na⁺ – 1; Ca⁺² – 3; Mg⁺² – 0,005; Cl⁻ – 4; HCO₃⁻ – 0,05; SO₄⁻² – отсутствует.

Результаты исследований показали, что в настоящее время на газоконденсатных скважинах "Гюнешли" водный фактор очень мал, поэтому отложение солей в системе не наблюдается.

На НГДУ "Гум адасы" эксплуатируется газоконденсатное месторождение "Бахар". Были обследованы термодинамические параметры действующих скважин. Результаты исследований некоторых газоконденсатных скважин приведены в таблице 3.

Газоконденсатная смесь под давлением 6-7 МПа, после дросселирования, поступает на первую ступень сепаратора, где происходит разделение жидкой и газовой фаз. Далее газ с давлением 2,5÷3,0 МПа и температурой 5÷7⁰С поступает на установку морского нефтегазоборного пункта (МНГП). После МНГП газ с помощью коллекторов под давлением 2,0÷2,2 МПа направляется на береговую сепарационную установку. При сборе, подготовке и транспортировке природного газа потребителям в технологических системах наблюдается образование гидратов. С целью обеспечения бесперебойной подготовки газа и для предотвращения образования гидратов в определенных местах газового потока впрыскивается ингибитор гидратообразования – метанол.

Для изучения физико-химических свойств продукции ГКМ "Бахар" были отобраны образцы конденсата и пластовой воды и проведены лабораторные исследования.

В ходе исследований установлено, что углеводородного конденсат имеет нижеследующие показатели:

плотность — 753,0 кг/м³;
 коэффициент преломления — 1,4302;
 молекулярный вес — 140.
 Определен фракционный состав конденсата в зависимости от температуры:
 температура начала кипения — 90⁰С;
 конец кипения — 360⁰С.
 Определены показатели пластовой воды:
 удельный вес — 1063 кг/м³;
 рН среды — 6,9;
 общее содержание солей в пластовой воде — 25-35 г/л;
 ионный состав воды: K⁺+Na⁺ — 4,0; Ca⁺² — 60; Mg⁺² — 0,30; Cl⁻ — 15,0; HCO₃⁻ — 0,20; SO₄⁻² — отсутствует.

Результаты промысловых и лабораторных исследований позволят в будущем своевременно предотвратить потери ингибитора.

Как видно, при разработке газовых и газоконденсатных месторождений в составе получаемых продуктов имеются вода, минеральные соли и кислые компоненты (H₂S, CO₂, RSH), которые создают в системе технологические трудности, в результате чего разлаживается работа установок транспортировки газа и нарушается режим работы магистральных газовых труб, создается аварийная ситуация, что приводит к очень большим газовым потерям.

Расходные показатели метанола при абсорбционной или адсорбционной осушке составляют 30-50г/1000м³ обрабатываемого газа; при низкотемпературной сепарации с детандер-компрессорным агрегатом среднего давления, средние удельные показатели потребления метанола составляют 400-1200 г/1000м³ обрабатываемого газа.

Рост потребления метанола связан с разработкой новых месторождений, где добываемый газ характеризуется более высоким конденсатным фактором, т.е. применением схемы промышленной подготовки конденсатсодержащих газов методом НТС.

Рассмотрев методы борьбы с гидратообразованием в системах добычи, подготовки и транспортировки природного газа, можно сделать вывод о том, что основным методом предупреждения гидратообразования и гидратоотложения является использование ингибитора гидратообразования метанола.

Литература

1 Истомин В.А. Газовые гидраты в природных условиях / В.А.Истомин, В.С. Якутев. — М.: Недра, 1992. — 235 с.

2 Гриценко А.И. Природные и техногенные газовые гидраты / А.И. Гриценко, В.А. Истомин // Сборник научных трудов. — М.: ВНИИаз, 1990. — 210 с.

3 Мирзаджанзаде А.Х. Основы технологии добычи газа / А.Х. Мирзаджанзаде, О.А. Кузнецов, К.С. Басниев, З.С. Алиев. — М.: Недра, 2003. — 878 с.

4 Коротаяев Ю.П. Борьба с гидратами при транспортировке природных газов / Ю.П. Коротаяев, А.М. Кулиев, Р.М. Мусаев. — М.: Недра, 1973. — 136 с.

5 Бухгалтер Э.Б. Предупреждение и ликвидация гидратообразования при подготовке и транспортировке нефтяного и природного газов / Э.Б. Бухгалтер // Нефтепромысловое дело. — 1982. — Вып. 10 (34). — 41с.

*Стаття надійшла до редакційної колегії
27.10.10*

*Рекомендована до друку професором
Кондратом Р.М.*