



УДК 622.279.72

## АНАЛИЗ МЕТОДОВ БОРЬБЫ С ГИДРАТАМИ НА АСТРАХАНСКОМ ГАЗОКОНДЕНСАТНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ



### ANALYSIS OF METHODS OF FIGHTING HYDRATES ON THE ASTRAKHANSKOYE GAS-CONDENSATE FIELD

**Сухин Андрей Александрович**

студент направления подготовки 21.03.01  
«Нефтегазовое дело»,  
Ухтинский государственный  
технический университет  
andruxanov707@mail.ru

**Шиян Станислав Иванович**

кандидат технических наук,  
доцент кафедры оборудования  
нефтяных и газовых промыслов,  
Кубанский государственный  
технологический университет  
akngs@mail.ru

**Аннотация.** С развитием газодобывающей промышленности появилась проблема существования газовых гидратообразований. Гидраты осложняют технологию добычи, транспорта, хранения и переработки газов, так как газы всех известных месторождений углеводородов в определённых термодинамических условиях вступают в соединение с водой и образуют газогидраты, скапливающиеся в различных системах трубопроводов. В статье дана характеристика производства, рассмотрены условия образования и свойства гидратов, методы борьбы с ними, описана схема сбора с выделением мест, где образуются гидраты. Кроме того, приведена характеристика реагентов для борьбы с гидратами.

**Ключевые слова:** расчёты потерь давления и темп общей системы сбора, предупреждение образования гидратов природных газов и борьба с ними, ввод антигидратных ингибиторов для ликвидации гидратных пробок, ликвидация гидратных пробок методом снижения давления, ликвидация гидратных пробок методом подогрева, определение места образования гидратных пробок в трубопроводах, характеристика реагентов для борьбы с гидратами.

**Sukhin Andrey Alexandrovich**

Student Training direction 21.03.01  
«Oil and gas engineering»,  
Ukhta state technical university  
andruxanov707@mail.ru

**Shiyan Stanislav Ivanovich**

Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor of Oil  
and gas field equipment,  
Kuban state technological university  
akngs@mail.ru

**Annotation.** With the development of the gas industry, the problem of the existence of gas hydrate formation has arisen. Hydrates complicate the technology of production, transport, storage and processing of gases, since the gases of all known hydrocarbon deposits under certain thermodynamic conditions come into contact with water and form gas hydrates that accumulate in various piping systems. The article describes the production, considers the conditions of formation and properties of hydrates, methods of dealing with them, describes the collection scheme with the allocation of places where hydrates are formed. In addition, the characteristics of reagents for combating hydrates are given.

**Keywords:** pressure loss calculations and the rate of the overall collection system, prevention of the formation of hydrates of natural gases and the fight against them, introduction of antihydrate inhibitors to eliminate hydrate plugs, elimination of hydrate plugs by pressure reduction method, elimination of hydrate plugs by heating, determination of the formation of hydrate plugs in pipelines, characterization of hydrate control reagents.

## Введение

Природный газ в энергобалансе нашей планеты составляет около 20 %. Это один из главных источников энергии. Чем выше уровень развития страны, тем выше доля природного газа в её энергобалансе.

С развитием газодобывающей промышленности появилась проблема газовых гидратов, которые осложняют технологию добычи, транспорта, хранения и переработки газов, так как газы всех известных месторождений углеводородов в определённых термодинамических условиях вступают в соединение с водой и образуют газогидраты, скапливающиеся в различных системах трубопроводов.

В настоящее время газодобывающие центры перемещаются в районы, удалённые от потребителя, со сложными климатическими условиями. Всё больше вводится в разработку месторождений с высоким содержанием сероводорода и углекислоты. В России более 50 % газа добывается в районах с развитой толщей многолетней мерзлоты. Более 20 % газа в мире добывается из месторождений, расположенных в акватории Мирового океана. Условия борьбы с гидратами осложняются, стоимость методов предупреждения и ликвидации гидратов в системах добычи и транспорта газа растёт.



Проблемы совершенствования способов и средств борьбы с гидратами, методов их использования в технологии различных отраслей промышленности, а также разработки эффективных методов поисков, разведки и освоения огромных ресурсов природного газа, сосредоточенного в газогидратных залежах на нашей планете, требуют к себе пристального внимания как науки, так и производства.

Впервые гидрат газа (хлора) был получен членом Королевского общества Англии (впоследствии его президентом) Г. Дэви в 1811 году. В 20-х годах прошлого столетия изучением гидратов занимался ученик Г. Дэви известный физик М. Фарадей, который в 1823 году впервые определил состав гидрата хлора. В течение последующего столетия были получены равновесные кривые большинства известных газогидратов, изучены их составы, но свойства гидратов практически оставались не изученными.

Вплоть до 1934 года исследования гидратов газов носили чисто академический характер. Они не усложняли технологические системы того времени, а свойства гидратов не могли быть изучены настолько, чтобы найти полезное применение в промышленности. В 30-х годах прошлого столетия бурно развивающаяся газодобывающая промышленность поставила перед исследователями задачу глубокого изучения газогидратов с целью разработки эффективных методов предупреждения их образования и накопления в газопроводах и аппаратах при добыче, переработке и транспорте газа.

В течение 30–60-х годов были разработаны практически все известные и применяемые до настоящего времени методы борьбы с гидратами в газодобывающей промышленности.

Несмотря на то, что предложенные методы борьбы с гидратами обеспечили стабильную работу газодобывающей промышленности, тем не менее, затраты, связанные с предупреждением гидратов, весьма значительны и достигают 30 % себестоимости добываемого газа.

В 50–60-х годах к изучению гидратов газов привлекаются современные инструментальные методы исследований, появляются серьёзные теоретические обобщения, в результате которых были исследованы структурные особенности различных газогидратов, изучены их некоторые свойства, предложены аналитические методы прогнозирования свойств и условий образования гидратов.

На основе полученных результатов были разработаны способы технологического использования гидратов в промышленности, в частности, для опреснения воды, разделения и концентрирования веществ, повышения давления газов, получения холода и т.д.

### **Технологическая характеристика производства**

Сущность технологической схемы заключается в следующем: газожидкостная смесь (ГЖС), проходящая через узел редуцирования, для предотвращения гидратообразования пропускается через подогреватель, находящийся на площадке скважины, затем на установке предварительной подготовки газа (УППГ) происходит смешение потоков из 4" и 6" шлейфов в общий коллектор большого диаметра и подача смеси на завод, т.е. фактически осуществляется двухфазный транспорт от скважин до газоперерабатывающего завода. Периодически проводится замер продукции каждой скважины на контрольном сепараторе (на УППГ) с разделением ГЖС на газ сепарации, конденсат и воду.

Разработка Астраханского газоконденсатного месторождения проводилась в две очереди. Первая очередь включает в себя УППГ-1, 2 и эксплуатационный фонд из 56 скважин производительностью 6 млрд  $\text{м}^3$  по отсепарированному газу в год. Вторая очередь разработки состоит из четырёх УППГ: 3А, 4, 6, 9 и 68 эксплуатационных скважин. Производительность второй очереди – 6 млрд  $\text{м}^3$  по отсепарированному газу в год.

### **Анализ текущего состояния разработки Астраханского газоконденсатного месторождения**

Разработка месторождения проводится на режиме истощения пластовой энергии (газовый режим), при минимизации пластовых потерь конденсата, использования методов интенсификации притока газа с целью поддержания продуктивности скважин и снижения рабочих депрессий.

Объёмы добычи газа на Астраханском ГКМ целиком определяются возможностями его переработки на АГПЗ, проектная мощность которого по газу сепарации – 12 млрд  $\text{м}^3/\text{год}$ .

Месторождение введено в опытно-промышленную эксплуатацию 31.12.1986 г.

Согласно действующему «Проекту разработки Астраханского газоконденсатного месторождения» отбор газа сепарации в отчётном периоде закладывался 10,5 млрд  $\text{м}^3$  в соответствии с планами ООО «Астраханьгазпром» по вводу мощностей по переработке с учётом обустройства, подготовленного строительством эксплуатационного фонда скважин. Действующий фонд по проекту на конец года, включая 11 новых скважин-дублёров и за вычетом скважин, переходящих в КРС и ликвидированный фонд по техническому состоянию, должен был равняться 109. Фактически действующий фонд составил 120 скважин за счёт ввода 4 скважин из обустройства и отставанием от проектного вывода скважин в капремонт и ликвидацию.

Контроль за разработкой Астраханского ГКМ осуществлялся по направлениям: продуктивность скважин и технологические режимы их эксплуатации; выработка запасов и компонентоотдача; контроль за обводнением скважин и техническим состоянием скважин; охрана недр и окружающей среды.



Неравномерное вовлечение в разработку запасов центрального разбуренного участка залежи и незначительное распространение воронки в зоны, не охваченные бурением, обусловлено поэтапным вводом скважин в эксплуатацию, неравномерным распределением коллекторов и их низкой проницаемостью.

За последние два года произошло перераспределение отборов по УППГ – снижение нагрузки на скважины УППГ-1 и 2 и увеличение вклада в добычу скважин УППГ-6 и 9. Скважины УППГ-2 за счёт снижения дебитов уступили свою лидирующую позицию скважинам УППГ-6 и 9, введённым значительно позднее.

Исследования скважин на КС позволили выделить группы скважин по величине дебита (табл. 1).

**Таблица 1** – Группы скважин по величине дебита

УППГ	Низкодебитные	Среднедебитные	Высокодебитные	Скважины с очень высоким дебитом
		до 150 тыс. м³/сут.	150–350 тыс. м³/сут.	350–550 тыс. м³/сут.
Итого	23	50	29	19

В характере распределения текущего пластового давления произошло дальнейшее углубление депрессионных воронок по участкам УППГ-1, 2, 4 практически без изменения площади распространения, а также образование общих депрессионных воронок по УППГ-6 и УППГ-9 с увеличением площади их распространения. Планирование отборов, установление периодической эксплуатации по ряду скважин, проведение интенсификации не в полной мере позволили добиться равномерного падения пластового давления по всей разрабатываемой площади: центральная часть УППГ-1 характеризуется низкими пластовыми давлениями 40–46 МПа.

Величина дренируемых запасов по отношению к предыдущему году не изменилась.

### Контроль за обводнением скважин

К числу проблем, от решения которых зависит обеспечение объёмов добычи сырья, относится обводнение скважин. Присутствие пластовой воды в добываемом сырье ухудшает условия выработки запасов, осложняет процессы добычи и переработки сырья, интенсифицирует процессы коррозии оборудования.

В настоящее время на 34 % эксплуатационного фонда скважин отмечалось поступление с продукцией пластовой воды, и количество таких скважин с каждым годом увеличивается. Наряду с этим увеличивается и число скважин с активной пластовой водой (на 16 скважинах водный фактор составляет от 60 до 300 см³/м³ газа и выше).

Залежь Астраханского ГКМ – водоплавающая. ГВК – наклонный. Водоносный подстилающий бассейн изучен крайне мало.

Анализируя состояние обводнения скважин, можно отметить появление новых скважин, в продукции которых присутствует активная пластовая вода. Распределение скважин по величине водогазового фактора (ВГФ) приведено в таблице 2.

**Таблица 2** – Распределение скважин по величине водогазового фактора

Всего скважин с ВГФ = 20–200	ВГФ, см³/м³ газа		
	20–30	30–200	в том числе 80–200
41	22	19	6

По характеру водопритока выделены:

- Скважины с признаками активного обводнения, для них характерны высокий ВГФ и прямо пропорциональная зависимость его от дебита. По отдельным из них (6 скважин) за счёт выбора оптимального режима после длительных остановок на некоторый период обеспечивается безводный режим.

- С наличием пластовой воды, но по причинам низких фильтрационных параметров пласта поступление воды малоактивно.

Предварительная оценка путей поступления:

- по трещинам;
- из водонасыщенных пластов в газоносной толще;
- по цементному кольцу в скважинах, вскрывших ГВК;
- смешанный.

По скважинам с притоком пластовых вод можно сказать:

- Появление пластовой воды наблюдается по отдельным скважинам сразу после ввода в эксплуатацию. Данные скважины характеризуются в основном высоким ВГФ, если работают в трещинным коллекторе, и постоянной величиной ВГФ, равной 20–30 см³/м³ газа, не зависящей от дебита, если в продуктивной толще выше ГВК присутствуют водонасыщенные коллекторы.



• Часто скважины эксплуатируются с повышенным темпом отбора от дренируемых запасов для обеспечения объёмов добычи, и только после увеличения ВГФ до  $100 \text{ см}^3/\text{м}^3$  газа их темп вынужденно снижается. Это однозначно говорит о необходимости обеспечения проектных объёмов добычи и газоотдачи пласта путём увеличения числа эксплуатационных скважин относительно фактического.

По данным ГИС-контроля в наблюдательных скважинах изменения положения ГВК нет. По отдельным скважинам по данным глубинных замеров отмечено появление столба жидкости при её работе, и его расформирование при остановке (скважина № 110 – замеры давления глубинными манометрами по стволу в работающей и остановленной скважине).

Основная мера предотвращения обводнения – выбор безводного режима работы скважины, т.е. снижение дебита. Как правило, при высоких пластовых давлениях в скважинах с относительно высокими фильтрационными параметрами разреза установление безводного режима на определённом этапе эксплуатации не составляет проблем (скважины № № 84, 253, 115 и 110). В низкодебитных скважинах с пониженным пластовым давлением установление безводного режима невозможно (скважины № № 53, 67, 76 и 97).

Работы по водоизоляции на скважинах методом закачки специальных агентов положительного результата не дали.

Контроль за поступлением пластовой воды с продукцией скважин проводится по комплексу работанных и принятых совместно с научно-исследовательскими институтами признаков обводнения, таких как: повышение минерализации воды, увеличение концентрации ионов  $\text{K}^+$  более  $15 \text{ мг/л}$ , повышение содержания ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  при относительно низкой концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , увеличение ВГФ более  $20 \text{ см}^3/\text{м}^3$ , а также зависимости ВГФ и минерализации вод от режима эксплуатации скважины.

Пробы воды отбираются при исследовании скважин на контрольном сепараторе. Определяется содержание ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , общая минерализация, плотность, величина рН. Компонентный состав пробы сравнивается с типовым составом пластовой воды башкирского горизонта разрабатываемого участка Астраханского ГКМ.

По характеру водопоявлений выделены 2 группы скважин.

1. Скважины с признаками активного обводнения, для них характерны высокий ВГФ и минерализация, высокая концентрация ионов  $\text{K}^+$ , прямо пропорциональная зависимости величины ВГФ от дебита газа и депрессии (ВГФ =  $60\text{--}230 \text{ см}^3/\text{м}^3$  газа). К этой группе относятся 16 скважин. Из них по скважине № 84 за счёт выбора оптимального режима работы подтягивание подошвенной воды минимальное и не превышает  $33 \text{ см}^3/\text{м}^3$  газа.

2. С наличием подошвенной воды, но в основном по причине низких фильтрационных характеристик поступление воды по ним менее активно. ВГФ =  $15\text{--}30 \text{ см}^3/\text{м}^3$ , нет прямой зависимости от депрессии, повышенная минерализация добываемой воды с высокими концентрациями ионов  $\text{K}^+$ . В эту группу входят 22 скважины.

### **Предупреждение образования гидратов природных газов и борьба с ними**

Эффективный и надёжный метод предупреждения образования гидратов – осушка газа перед поступлением его в трубопровод. Необходимо, чтобы она проводилась до той точки росы, которая обеспечивала бы нормальный режим транспортирования газа. Как правило, осушку осуществляют до точки росы на  $5\text{--}6$  градусов ниже минимально возможной температуры газа в газопроводе. Выбор точки росы в этом случае – вопрос технико-экономический и должен решаться, исходя из условия обеспечения надёжности газоснабжения на всём пути движения газа от месторождения до потребителя.

#### *Ввод антигидратных ингибиторов для ликвидации гидратных пробок*

Место образования гидратной пробки обычно удаётся определить по росту перепада давления на данном участке газопровода. Если пробка не сплошная, то в трубопровод через специальные патрубki, штуцера для манометров или через продувочную свечу вводят ингибитор. Сплошные гидратные пробки небольшой длины удаётся ликвидировать таким же путём. При длине пробки, исчисляемой сотнями метров, ликвидация её указанным методом может затянуться на длительное время. В этом случае над гидратной пробкой вырезают в трубе несколько окон и через них заливают метанол. Затем трубу заваривают вновь.

Для быстрого разложения гидратной пробки применяют комбинированный способ: одновременно с вводом ингибитора в зоне образования гидратов снижают давление.

#### *Ликвидация гидратных пробок методом снижения давления*

Сущность этого метода заключается в нарушении равновесного состояния гидратов, в результате чего происходит их разложение.

Давление снижают тремя способами:

1) отключают участок газопровода, где образовалась пробка, и с двух сторон через продувочные свечи выпускают газ в атмосферу;



2) перекрывают линейный кран с одной стороны и выпускают в атмосферу газ, заключённый между пробкой и одним из перекрытых кранов;

3) отключают участок газопровода с обеих сторон пробки и выпускают в атмосферу газ, заключённый между пробкой и одним из перекрытых кранов.

Наилучшие результаты получают в первом случае, хотя и при больших потерях газа. Во втором и третьем случаях одностороннее снижение давления может привести к аварии.

После разложения гидратов скважину продувают, но при этом часто не учитываются возможности накопления жидких углеводородов на продуваемом участке образования повторных гидрато-ледяных пробок за счёт резкого снижения температуры.

При отрицательных температурах нельзя использовать метод снижения давления, так как вода, образовавшаяся в результате разложения гидратов, переходит в лёд и образует ледяную пробку. В этом случае метод снижения давления используют в комбинации с вводом в трубопровод ингибиторов в таком количестве, чтобы при данной температуре полученный раствор (введённый ингибитор и вода, образовавшаяся при разложении гидратов) не замерзал.

Разложение гидратов со снижением давления в комбинации с вводом ингибиторов происходит гораздо быстрее, чем при использовании каждого метода в отдельности.

#### *Ликвидация гидратных пробок в трубопроводах природных и сжиженных газов методом подогрева*

При этом способе повышение температуры выше равновесной температуры образования гидратов приводит к их разложению. На практике трубопровод подогревают горячей водой или паром.

Лабораторные исследования показывают, что повышение температуры в точке контакта гидрата и металла до 30–40 °С достаточно для быстрого разложения гидратов.

#### *Определение места образования гидратных пробок в трубопроводах*

Для уточнения положения пробки в трубах сверлят отверстия, устанавливают хомут с манометром и измеряют давление. По изменению давления на трассе определяют место нахождения пробки.

Более быстрый и дешёвый способ обнаружения накопления грязи и гидратных пробок в газопроводах – метод радиолокации. Для этого внутрь газопровода через специальный отвод (лубликатор) вводятся антенны, подключаемые к стандартной передвижной радиолокационной станции и устанавливаемые по длине газопровода через 20–40 км. Расстояние от антенны до места образования гидратной пробки определяется с точностью до нескольких метров. Этот метод весьма эффективен также при наблюдении за движением «ерша», используемого для очистки труб. С помощью радиосигналов удаётся заметить и скопление жидкости в газопроводе.

Хорошие результаты получают и при определении места и толщины гидрато-ледяных и жидкостных пробок в газопроводах путём просвечивания труб с помощью радиоизотопного прибора РИК-6М. Радиометрический блок перемещают по трубе. В месте нахождения гидрата наблюдается резкий спад показаний прибора. Также определяют место накопления выпавшей в трубопроводе жидкости и высота её слоя.

Подобный прибор разработан для определения мест отложения гидрато-ледяных и водяных пробок в трубопроводах для газового конденсата и сжиженных газов. Место отложения гидратных пробок в трубопроводах для сжиженных газов можно определить также по формуле:

$$l_r = \frac{G \cdot C_p \cdot (a + b \cdot t_n - p_y - \Delta z \cdot \rho)}{K \cdot \pi \cdot D \cdot b \cdot (t_n - t_0)},$$

где  $G$  – весовой расход сжиженного газа;  $a, b$  – коэффициенты;  $t_n, t_0$  – соответственно начальная и текущая температуры;  $p_y$  – дополнительное давление, необходимое для предупреждения вскипания сжиженного газа;  $\rho$  – плотность газа;  $D$  – диаметр трубы;  $K$  – коэффициент (безразмерный);  $C_p$  – теплоёмкость при постоянных давлении и температуре.

### **Характеристика реагентов для борьбы с гидратами**

#### *Ингибиторы для борьбы с образованием гидратов*

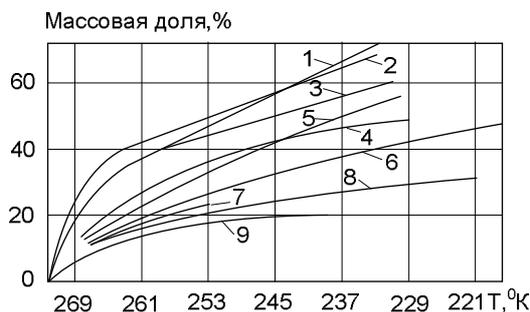
На практике для борьбы с образованием гидратов широко применяют метанол, диэтиленгликоль и водные растворы хлористого кальция. Иногда используются жидкие углеводороды, ПАВ, пластовая вода, смесь различных ингибиторов, например, метанола с растворами хлористого кальция и т.д.

В настоящее время наиболее широко используют метанол, обладающий высокой степенью понижения температуры гидратообразования, способностью быстро разлагать уже образовавшиеся гидратные пробки и смешиваться с водой в любых соотношениях, малой вязкостью и низкой температурой замерзания. Метанол – сильный яд, попадание в организм даже небольшой дозы его может привести к смертельному исходу. Поэтому при работе с ним требуется особая осторожность.

Гликоли (этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль) часто используют для осушки газа и в качестве ингибитора гидратов на установках НТС. Наиболее распространён как ингибитор



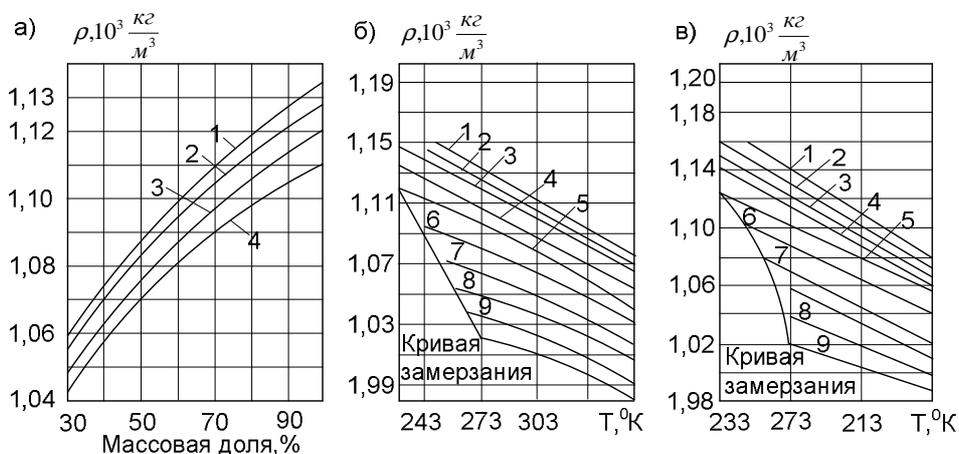
диэтиленгликоль, хотя применение этиленгликоля более эффективно: его водные растворы имеют более низкую температуру замерзания, меньшую вязкость, а также малую растворимость в углеводородных газах, что значительно снижает его потери (рис. 1).



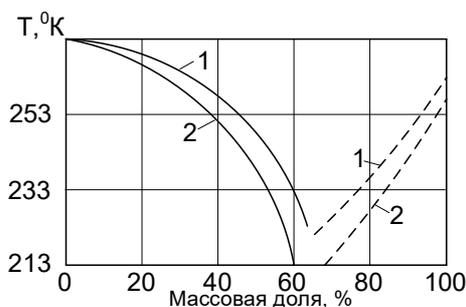
**Рисунок 1** – Зависимость температуры замерзания воды от содержания в растворе ингибиторов:  
 1 – глицерин; 2 – ТЭГ; 3 – ДЭГ; 4 – ЭГ; 5 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН; 6 – CH<sub>3</sub>ОН;  
 7 – NaCl; 8 – CaCl<sub>2</sub>; 9 – MgCl<sub>2</sub>

Гликоли с водой смешиваются в любых соотношениях. Плотность водных растворов гликолей (рис. 2) и температуру их замерзания (рис. 3) можно определить по графикам. Наиболее низкие температуры замерзания этих растворов находятся при массовой доле ингибиторов, равной 60-70 % (оптимальных – при использовании гликолей в качестве ингибиторов гидратов). Гликоли не считаются летучими, так как упругость их паров при температуре образования небольшая. Поэтому этот ингибитор при вводе в трубопровод практически полностью остаётся в жидкой фазе, что значительно упрощает схему его улавливания для повторного использования.

Регенерация гликолей. Потери гликолей при использовании их в качестве ингибиторов гидратов складываются из потерь при регенерации (термическое разложение и унос), потерь в результате неполного отделения от газа в сепараторах, растворения их в конденсате и газе, всевозможных утечек и др.



**Рисунок 2** – Зависимость плотности водных растворов гликолей от температуры



**Рисунок 3** – Зависимость температуры замерзания водных растворов гликолей от массовой доли ингибиторов:  
 1 – ДЭГ; 2 – ЭГ



Потери от растворимости гликолей в углеводородах невелики, однако они увеличиваются при содержании в конденсате ароматических углеводородов. В этом случае при больших скоростях газа гликоли образуют пену и эмульсии, что отрицательно влияет на работу сепараторов и увеличивает потери.

В последнее время (особенно при испытании разведочных скважин) наряду с метанолом и гликолями в качестве ингибиторов гидратов начали применять водные растворы различных солей и в первую очередь  $\text{CaCl}_2$ . Однако в результате длительного использования таких растворов могут возникнуть осложнения, связанные с образованием криогидратов (лёд +  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + водный раствор  $\text{CaCl}_2$ ). Последние являются твёрдыми веществами, которые образуются при определённой концентрации раствора и соответствующей температуре. Чем выше температура, тем меньше воды связывает выделяющаяся соль. При кристаллизации  $\text{CaCl}_2$  из насыщенных водных растворов с температурой ниже  $302,8^\circ\text{K}$  выделяется  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , выше  $302,8^\circ\text{K}$  –  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Образование  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  происходит соответственно при температурах выше  $318$  и  $448^\circ\text{K}$  (рис. 4). Криогидраты ликвидировать труднее, чем гидраты. Для определённых концентраций растворов солей процесс образования гидратов прекращается при любых высоких давлениях и низких температурах. Для  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{LiCl}$  и  $\text{NaCl}$  массовая доля соответственно составляет (в %): 26, 23, 34, 17 и 22.

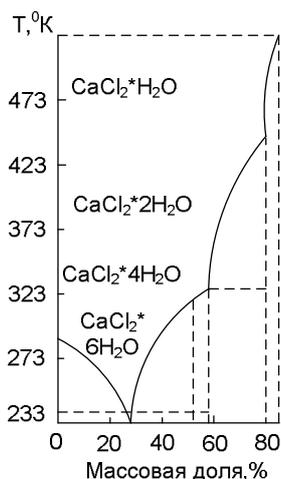


Рисунок 4 – Фазовая диаграмма системы  $\text{CaCl}_2$  – вода

Безводный  $\text{CaCl}_2$  представляет собой сильно гигроскопичные белые кристаллы кубической формы. Плотность его  $215 \cdot 103 \text{ кг/м}^3$ , температура плавления  $1045^\circ\text{K}$ .

Хлористый кальций обычно поступает на промысел в виде 30 %-ного раствора, иногда для его приготовления используют обезвоженный порошок. Получают его следующим образом. В ёмкость заливается стабильная нефть или солярово-мазутная фракция в таком количестве, чтобы толщина слоя её над полученным раствором была не менее 3 см. Это надо для изоляции раствора  $\text{CaCl}_2$  от кислорода воздуха, способствующего коррозии оборудования. В эту же ёмкость заливается требуемый объём воды и засыпается твёрдый хлористый кальций. Воду рекомендуется брать после кислородных фильтров, установленных в котельной; можно использовать также паровой конденсат. Для растворения твёрдого хлористого кальция применяют интенсивное барботирование воды горячим паром. Для улучшения контакта с раствором и лучшего перемешивания его пар вводится через специальную насадку.

Концентрацию растворов хлористого кальция при температуре  $293^\circ\text{K}$  проверяют ареометром. Добавление ингибитора прекращают после того, как плотность раствора достигает  $(1,27-1,30) \cdot 103 \text{ кг/м}^3$ .

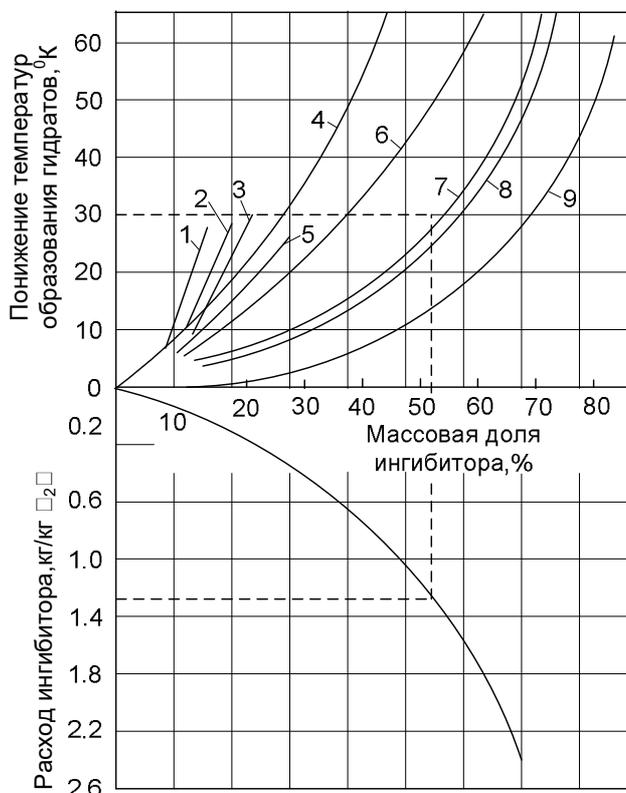
В некоторых случаях температура образования гидратов может значительно снизиться. Чем выше минерализация воды, поступающей из скважины вместе с газом, тем ниже интенсивность образования гидратов. Для использования таких вод в каждом конкретном случае следует определять: температуру замерзания, состав растворённых солей, возможность выпадения осадка при охлаждении, равновесные условия образования гидратов в присутствии пластовых вод и равновесную температуру образования гидратов.

В последние годы появились работы, в которых указывается возможность применения углеводородных жидкостей в качестве антигидратных ингибиторов. Оказалось, что при содержании  $1650 \text{ м}^3$  газа в  $1 \text{ м}^3$  нефти присутствие нефти почти не влияет на температуру образования гидратов. При меньших соотношениях наблюдается заметное снижение этой температуры. С повышением содержания нефти в газе температура образования гидратов снижается до определённого предела и дальнейшее увеличение содержания нефти не влияет на равновесную температуру.

Одновременно присутствие нефти в значительной мере препятствует прилипанию образовавшихся гидратов к поверхности труб. Первые опытные работы по предотвращению прилипания гидратов проведены на Уренгойском месторождении, результаты были положительные.

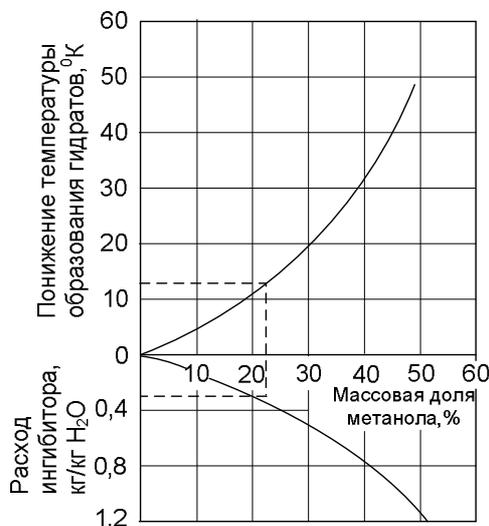


Понижение температуры образования гидратов, а также расход ингибитора (из расчёта на 1 кг выделившейся из газа влаги) можно определить по номограмме (рис. 5). Например, если при использовании ЭГ потребуется понизить температуру на 30 °К, то на каждый килограмм воды, выделившейся из газа, необходимо ввести в трубопровод 1,2 кг гликоля. Зная количество влаги, выделившейся в течение суток, можно определить расход ингибитора.

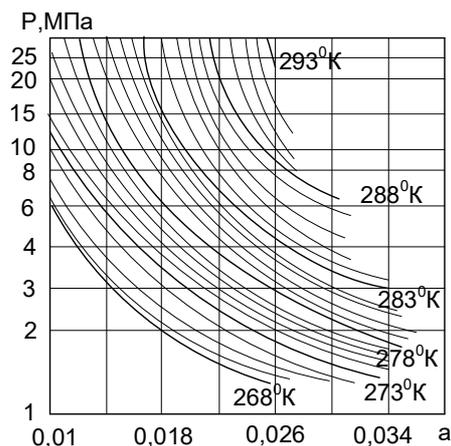


**Рисунок 5** – Номограмма для определения понижения температуры образования гидратов природных газов и расхода ингибиторов: 1 – LiCl; 2 – MgCl<sub>2</sub>; 3 – NaCl; 4 – NH<sub>4</sub>OH; 5 – CaCl<sub>2</sub>; 6 – CH<sub>3</sub>OH; 7 – ЭГ; 8 – ДЭГ; 9 – ТЭГ

Чтобы определить количество метанола, требуемого для предупреждения образования гидратов в сжиженных газах, поступают следующим образом. К количеству его, найденному по рисунку 6, следует приплюсовать количество метанола, переходящего в газовую фазу (рис. 7). Количество метанола в газовой фазе значительно превышает содержание его в жидкой фазе.



**Рисунок 6** – Номограмма для определения нормы расхода метанола, необходимого для предупреждения образования гидратов сжиженных углеводородных газов



**Рисунок 7** – Зависимость отношения содержания метанола в газе к массовой доле его в воде от давления и температуры в точке образования гидратов

## Литература

1. Временная инструкция по предупреждению и ликвидации гидратов в системах добычи и транспорта газа: утверждена Министерством газовой промышленности 07.12.1982. – М. : ВНИИГаз, 1983. – 132 с.
2. Булатов А.И., Кусов Г.В., Савенок О.В. Асфальто-смоло-парафиновые отложения и гидратообразование: предупреждение и удаление: в 2 т. : учебное пособие. – Краснодар : Издательский Дом – Юг. – Т. 1–2.
3. Бухгалтер Э.Б. Метанол и его использование в газовой промышленности. – М. : Недра, 1986. – 283 с.
4. Закиров С.Н. Теория и проектирование разработки газовых и газоконденсатных месторождений: учебное пособие по специальности «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений». – М. : Недра, 1989. – 333 с.
5. Истомин В.А., Сулейманов Р.С., Бурмистров А.Г. Пути сокращения расхода ингибиторов гидратообразования в системах подготовки газа Уренгойского месторождения. – М. : ВНИИЭгазпром, 1987. – 48 с.
6. Истомин В.А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сбора и промышленной обработки газа и нефти. – М. : РАО ГАЗПРОМ, ВНИИГАЗ, 1990. – 213 с.
7. Березовский Д.А., Савенок О.В. Особенности борьбы с гидратами природных газов при разработке месторождений (на примере Северо-Ставропольского месторождения) // Сборник статей научно-информационного центра «Знание» по материалам XX Международной заочной научно-практической конференции «Развитие науки в XXI веке» (13 декабря 2016 года, г. Харьков). – Харьков : научно-информационный центр «Знание», 2016. – Часть 2. – С. 29–44.
8. Березовский Д.А., Кусов Г.В., Савенок О.В. Методы предупреждения и ликвидации гидратообразования при эксплуатации газовых скважин на примере месторождения Узловое // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2017. – № 2. – С. 82–108.
9. Еламская К.С. оценка системы и технологии разработки Астраханского газоконденсатного месторождения // Успехи современной науки и образования. – 2016. – Т. 3. – № 7. – С. 123–127.
10. Набиев И.Ф., Калимуллин Р.Р., Низаева И.Г. Влияние материала на процесс гидратообразования // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 1. – С. 124–127.
11. Савенок О.В. Использование колтюбинговых технологий для удаления гидратных пробок и растепления скважин // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 2. – С. 261–264.
12. Савенок О.В., Поварова Л.В., Альховиков В.А., Марков А.Г. Современные методы борьбы с гидратообразованием на газовых месторождениях // Булатовские чтения. – 2019. – Т. 2. – С. 146–151.
13. Савенок О.В., Поварова Л.В., Гаргат В.М. Сравнительная характеристика ингибиторов гидратообразования, используемых в газовой промышленности // Булатовские чтения. – 2019. – Т. 2. – С. 152–156.
14. Булатов А.И., Кусов Г.В., Савенок О.В. Асфальто-смоло-парафиновые отложения и гидратообразование: предупреждение и удаление: в двух томах: учебное пособие. Том 1. Регистрационное свидетельство обязательного федерального экземпляра электронного издания № 30664. Номер государственной регистрации обязательного экземпляра электронного издания – 0321301366. Производитель: ООО «Издательский Дом – Юг». 25 июня 2013 г.
15. Булатов А.И., Кусов Г.В., Савенок О.В. Асфальто-смоло-парафиновые отложения и гидратообразование: предупреждение и удаление: в двух томах: учебное пособие. Том 2. Регистрационное свидетельство обязательного федерального экземпляра электронного издания № 30665. Номер государственной регистрации обязательного экземпляра электронного издания – 0321301367. Производитель: ООО «Издательский Дом – Юг». 25 июня 2013 г.
16. Березовский Д.А., Савенок О.В. Гидратообразование и борьба с ним. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2014620968. Заявка № 2014620644. Дата поступления 14 мая 2014 г. Дата государственной регистрации в Реестре баз данных 07 июля 2014 г.

## References

1. Temporary instruction for the prevention and elimination of hydrates in gas production and transportation systems: approved by the Ministry of Gas Industry 07.12.1982. – M. : VNIIGAS, 1983. – 132 p.
2. Bulatov A.I., Kusov G.V., Savenok O.V. Asphalt-resin-paraffin deposits and hydrate formation: prevention and



- removal: in 2 toms : a training manual. – Krasnodar : Publishing House – South. – Vol. 1–2.
3. Buchgalter E.B. Methanol and its use in gas industry. – M. : Nedra, 1986. – 283 p.
  4. Zakirov S.N. Theory and design of development of gas and gas condensate fields: textbook on specialty «Development and exploitation of oil and gas fields». – M. : Nedra, 1989. – 333 p.
  5. Istomin V.A., Suleymanov R.S., Burmistrov A.G. Ways of reduction of the hydrate formation inhibitors consumption in the gas treatment systems of the Urengoy field. – M. : VNIIEGasprom, 1987. – 48 p.
  6. Istomin V.A. Prevention and liquidation of gas hydrates in the systems of gas and oil gathering and field treatment. – M. : RAO GAZPROM, VNIYEGAZ, 1990. – 213 p.
  7. Berezovsky D.A., Savenok O.V. Features of struggle with hydrates of natural gases at development of deposits (on an example of the Severo-Stavropolskoye deposit) // Collection of articles of the scientific-information centre «Znanie» on materials of XX International by correspondence scientific-practical conference «Development of science in XXI century». (December 13, 2016, Kharkov). – Kharkov : Scientific-Information Center «Znanie», 2016. – Part 2. – P. 29–44.
  8. Berezovskiy D.A., Kusov G.V., Savenok O.V. Methods of the hydrate formation prevention and liquidation at the gas wells exploitation on the example of the Uzlovoe field (in Russian) // Nauka. Technique. Technologies (Polytechnic bulletin). – 2017. – № 2. – P. 82–108.
  9. Elamskaya K.S. Estimation of the system and technology of the Astrakhan gas-condensate field development // Proc. of modern science and education. – 2016. – V. 3. – № 7. – P. 123–127.
  10. Nabiev I.F., Kalimullin R.R., Nizayeva I.G. Material influence on the hydrate formation process // Bulatovskie readings. – 2017. – Vol. 1. – P. 124–127.
  11. Savenok O.V. Coiled tubing technologies application for the hydrate plug removal and well thawing // Bulatovskie readings. – 2017. – Vol. 2. – P. 261–264.
  12. Savenok O.V., Povarova L.V., Alkhovikov V.A., Markov A.G. Modern methods of the hydrate formation control at the gas fields // Bulatovskie readings. – 2019. – Vol. 2. – P. 146–151.
  13. Savenok O.V., Povarova L.V., Gargat V.M. Comparative characteristic of the hydrate formation inhibitors used in the gas industry // Bulatovskie readings. – 2019. – Vol. 2. – P. 152–156.
  14. 14. Bulatov A.I., Kusov G.V., Savenok O.V. Asphalt-tar-paraffin deposits and hydrate formations: prevention and removal: in two volumes: a training manual. Volume 1. Registration certificate of a mandatory federal copy of the electronic edition № 30664. State registration number of the electronic edition mandatory copy is 0321301366. Manufacturer: LLC «Publishing House – Yug». June 25, 2013.
  15. 15. Bulatov A.I., Kusov G.V., Savenok O.V. Asphalt-resin-paraffin deposits and hydrate formation: warning and removal: in two volumes: a training manual. Volume 2. Registration certificate of a mandatory federal copy of the electronic edition № 30665. State registration number of the electronic publication mandatory copy is 0321301367. Manufacturer: LLC «Publishing House – Yug». June 25, 2013.
  16. 16. Berezovsky D.A., Savenok O.V. Hydrate formation and struggle against it. Certificate of state registration of database № 2014620968. Application № 2014620644. Date of entry 14 May 2014. Date of state registration in the Register of Databases July 7, 2014.