

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИГИДРАТНЫХ ИНГИБИТОРОВ

THE ANHYDRATE INHIBITORS EFFICIENCY RESEARCH

УДК 622.323

Ю.А. БЕЛЯЕВ

ст. н.с. «Научного центра нелинейной волновой механики и технологии РАН», канд. техн. наук

Москва  
belyaev-y@yandex.ru

YU. A. BELYAEV

SR «Scientific Center of Nonlinear Wave Mechanics and Technology» RAS, Ph.D.

Moscow

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

Антигидратные ингибиторы, аммиак, уксусная кислота, температурная депрессия, температура начала гидратообразования

KEYWORDS:

Antihydrate inhibitors, ammonia, Acetic acid, temperature depression, hydrate formation

Изучен ряд высокоэффективных антигидратных ингибиторов на основе аммиака. Показано, что добавление уксусной кислоты в систему ведёт к еще большей температурной депрессии.

Researched a number of highly effective ammonia-based antihydrate ingibitors. It is shown that the addition of acetic acid in the system leads to even greater temperature depression.

Основной характеристикой любого антигидратного ингибитора служит величина снижения температуры начала фазового перехода по сравнению с температурой начала гидратообразования в системе газ-вода.

Технологически предпочтительны ингибиторы с высокой упругостью паров, что позволяет защищать гидратоопасный интервал большей протяженности. Наиболее эффективным антигидратным ингибитором (АИ) является аммиак. Поэтому в

лабораторных условиях были экспериментально изучены антигидратные характеристики водных растворов аммиака и других композиций различной концентрации. Исследование процесса образования парафиногидратов и ингибиторов гидратообразования и коррозии изучали на лабораторной установке высокого давления, представленной на рис. 1. Основой установки является термостатированная камера исследования гидратов высокого давления (до 200 ати) с мешалкой. В камеру через мани-

фольд В10 – В12 и В6 из ёмкости нагнетали исследуемую жидкость, после чего из контейнера или от скважины через манифольд В5 заполняли камеру исследуемым газом. Кроме того, через манифольд В6 предусмотрена с помощью ручного пресса подача в камеру фиксированного количества дополнительных исследуемых жидких реагентов. Момент образования гидратов, динамику их образования и структуру можно было воочию наблюдать через полированное толстостенное оптическое стекло. ►

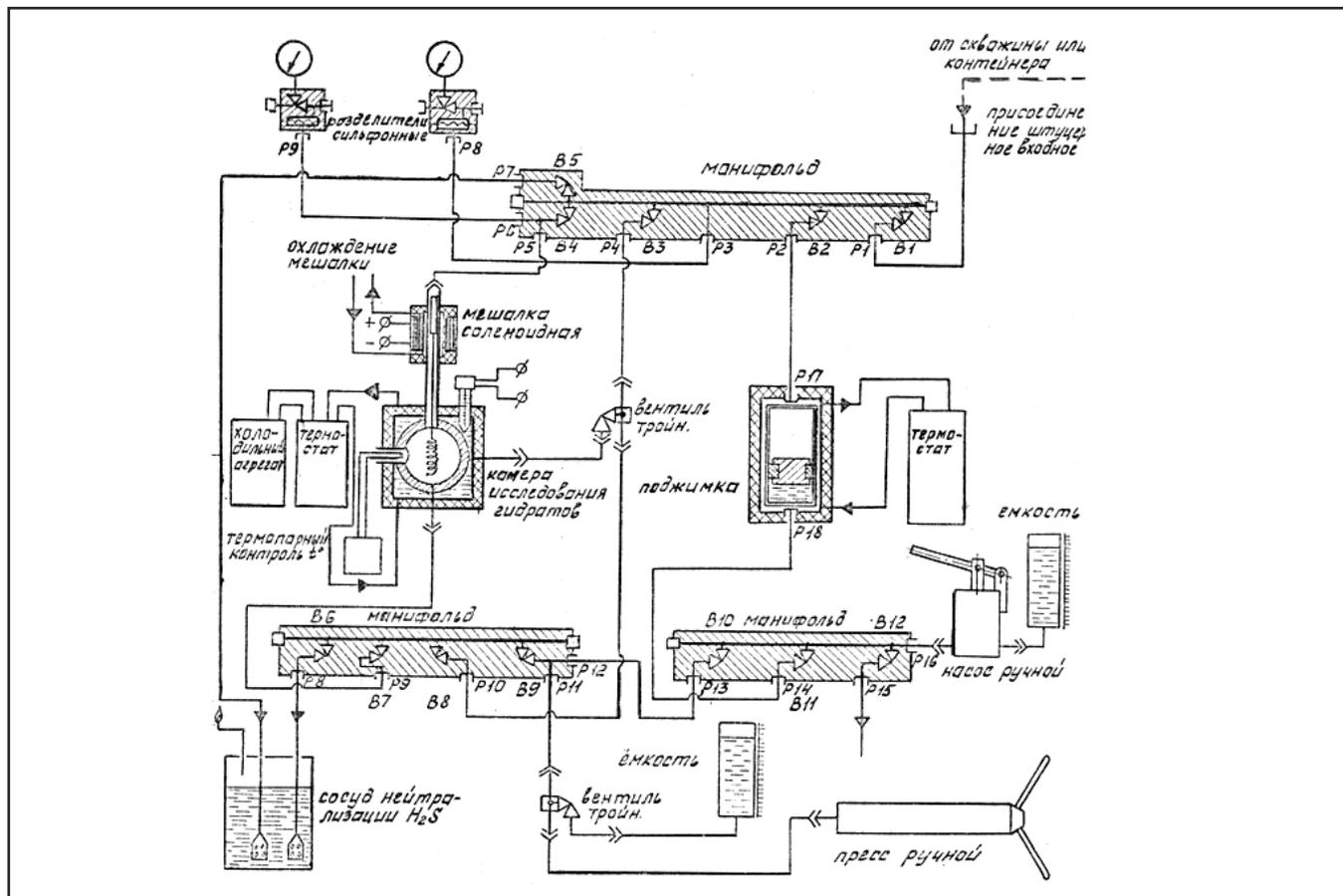


Рис. 1 Технологическая схема исследования процессов гидратообразования. Назначение оборудования: Манифольды В10, В12 и В6 служат для заполнения установки исследуемой жидкостью. Манифольд В5 – для заполнения установки исследуемым газом, а также для контроля давления, ручной пресс служит для подачи в камеру дополнительных исследуемых жидкостей. Температура поддерживалась с помощью холодильного агрегата. Поджимка служит для поддержания заданного давления.

Система вода-метан + NH <sub>3</sub> , % мас	Давление, ати						
	50	55	60	65	70	80	90
	Равновесная температура начала гидратообразования, °С						
0	5,8	6,7	7,5	8,3	8,9	10,2	11,3
3	3,4	4,2	5,0	5,6	6,3	7,5	8,3
5	1,8	2,6	3,2	3,8	4,4	5,4	6,3
7	0,6	1,3	1,7	2,3	2,6	3,6	4,1
9	-0,8	-0,4	-0,1	0,3	0,7	1,4	1,9

Таб. 1 Равновесная температура начала гидратообразовани системы вода-метан и вода – метан – аммиак.

Ингибиторная система	Конц. ингибитора, % масс.	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Вид уравнения
Метан-вода	-	-	t = 21,60 lgP – 30,9125
Метан-вода-аммиак	3	0,981	t = 19,9827 lgP – 30,5616
- // -	5	0,978	t = 17,1236 lg P – 27,2058
- // -	7	0,969	t = 14,9664 lg P – 24,7685
- // -	9	0,960	t = 11,2864 lg – 20,1185

Таб. 2 Характеристика ингибиторного состава и уравнения теоретического расчёта равновесной температуры начала гидратообразования системы вода – метан и вода – метан – аммиак

Добавка ингибиторной композиции, % мас	Давление, ати				№ п/п	Концентрация АИ % мас	Вид уравнения
	60	70	80	90			
	Равновесная температура, °С						
2,5	4,3	5,5	6,4	7,3	1	2,5	t = 17,1518 lg P – 26,1865
3,5	2,4	3,7	4,8	5,6	2	3,5	t = 16,2735 lg P – 26,1713
5,0	1,4	2,5	3,3	4,0	3	5,0	t = 14,2754 lg P – 23,7820

Таб. 3 Изменение равновесной ТНГО в системе C<sub>1</sub>-NH<sub>3</sub>OH-CH<sub>3</sub>COOH-H<sub>2</sub>O в зависимости от давления.

Таб. 4 Уравнения для теоретического расчёта кривых начала гидратообразования для системы C<sub>1</sub>-NH<sub>3</sub>OH-CH<sub>3</sub>COOH-H<sub>2</sub>O.

В таблице 1 представлены экспериментальные данные равновесной температуры начала гидратообразования системы: метан – вода и вода – метан – аммиак с содержанием последнего 3, 5, 7 и 9% масс. Из анализа табличных данных видно, что добавление в антигидратную систему (АГС) аммиака равновесная температура начала гидратообразования (ТНГО) значительно понижается. Наибольшее её снижение наблюдается при концентрации выше 5% масс. При концентрации аммиака 9% масс. ТНГО понижается в 6 и более раз.

Автором выведены уравнения для теоретического расчёта кривых равновесной температуры начала гидратообразования, представленные в таблице 2.

Коэффициент аппроксимации (сходимости точек с экспериментом) составляет 99%. Водный раствор аммиака более чем в два раза эффективнее водного раствора метанола и хлористого кальция, но при наличии в пластовой продукции углекислоты она (углекислота) реагирует с аммиаком и в результате образуется трудно растворимый осадок карбонат аммония. Во избежание осложнения был создан и изучен состав в виде смеси аммиака с уксусной кислотой, добавляемой в стехиометрическом количестве. Результаты представлены в таблице 3.

Как видно из таблицы, предложенная система обладает ещё более сильными антигидратными свойствами. Так, например,

при добавке её 5% масс, температура начала гидратообразования для системы аммиак – уксусная кислота на 3,6 °С ниже, чем для ИС метан – аммиак. Исходя из приведённых данных видно, что равновесная ТНГО понижается с увеличением количества и состава. Выведенные автором уравнения для теоретического расчёта кривых начала гидратообразования для системы метан-раствор аммиака-уксусная кислота-вода представлены в таблице 4.

Расчёт удельного необходимого количества ингибитора гидратообразования на основе аммиака при промышленном его применении вычисляется по формуле

$$Y = \frac{W \cdot C_2}{C_1 \cdot C_2} + C_2 \cdot 0,00592 \cdot G \cdot (225,81 P^{0,716} \cdot e^{0,061 \cdot T})$$

Y – расход водоаммиачного раствора, кг на 1 т. добытой нефти.

W – обводнённость нефти, кг/т нефти.

C<sub>1</sub> – весовая концентрация свежего р-ра, %

C<sub>2</sub> – весовая концентрация отработанного р-ра, %.

P и T – давление и температура на устье скважины соответственно.

G – газовый фактор, тысяч куб. м/т.

С учётом уксусной кислоты, – к расчётному расходу водоаммиачного раствора прибавляется стехиометрическое количество CH<sub>3</sub>COOH, тогда общий расход антигидратной

композиции составит: Q<sub>1</sub> = Y + стехиометрическое количество CH<sub>3</sub>COOH.

**Выводы.**

1. Изучен ряд высокоэффективных антигидратных ингибиторных составов на основе аммиака и уксусной кислоты;
2. Экспериментально показано, что введение в состав антиингибиторной композиции аммиака зачительно понижает равновесную температуру начала гидратообразования, но является не надёжным, если в продукции скважины присутствует диоксид углерода.
3. Экспериментально показано, что добавление в АГ композицию уксусной кислоты в стехиометрическом количестве по отношению к аммиаку, ведёт ещё к большему понижению равновесной температуры начала гидратообразования.
4. Представлена формула расчёта необходимого количества антигидратной композиции на основе аммиака при промышленном её использовании. ■

**ИСПОЛЬЗОВАННАЯ**

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. В.А. Хорошилов, Х.И. Ибрагимов, Н.Я. Зайцев, А.Г. Бурмистров «Гидратообразование в системе конденсат-вода (Оренбургское месторождение)», Журнал «Газовая промышленность», № 4, 1972 г. с. 11-13.
2. Ю.Ф.Макагон «Гидраты природных газов», М. Издательство «Недра», с. 33, (208с.)