

# 阻化剂对石油、天然气和水生成水合物条件的影响

向生产井加注专门的阻化剂是防止井内生成水合物的方法之一。为了计算阻化剂的使用量，必须掌握阻化剂的水溶液浓度；而阻化剂的浓度是一定热压条件下石油、天然气和水混合物无水合物输送的保证。

稳定组分天然气输送过程中，应据水合物生成温度和天然气温度的不同选用不同浓度的水合物生成阻化剂<sup>(1)</sup>。

由压力和温度决定的天然气组分的可变性是造成阻化剂阻化效果出现差异的主要原因，因此，各种阻化方法之间在一定条件下会有很大的差别。

石油-天然气-阻化剂-水合物系统的平衡条件可以看作是天然气-阻化剂-水合物系统的平衡条件，因为天然气的组分是由天然气-石油的平衡条件决定的。

与油平衡的气的组分可按已知的气液平衡法，同时利用平衡常数 K 来计算。

$$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n \frac{Z_i}{K_i - (K_i - 1)L} = \sum_{i=1}^n K_i y_i = 1 \quad (1)$$

式中： $x_i$ 、 $y_i$  分别为液相、气相和气液混合物中气体组分的克分子体积份数；L 为混合物中的液相克分子体积份数。

天然气和阻化剂水溶液生成水合物的条件由方程式 (2) 中的 a (溶液中水的活性)、p (压力)、t (温度) 和天然气组分确定。

$$a = \exp\left[\frac{A_1 t + B + D + p \Delta V}{Rt} - \sum_{i=1}^n v_i \ln(1 + \sum_{j=1}^n C_{ij} f_j)\right] \quad (2)$$

式中：A、B、D 为水合物结构类型 (表 1)； $\Delta V$  为水合物与液相中水的克分子体积差；R 为气体常数； $v_i$  为 i 型空腔数与水合物单位晶格内水分子数量之比； $C_{ij}$  为气体 j 的 Лэнгмюр 常数 (j=1, 2, ..., n)； $f_j$  为气体混合物中 j 气体的挥发度。

Лэнгмюр 常数是近似于关系式 (3) 的温度函数。

$$C_{ij}(t) = t^{q_{ij}} \exp\left(\alpha_{ij} - \frac{\beta_{ij}}{t}\right) \quad (3)$$

式中： $q_{ij}$ 、 $\alpha_{ij}$ 、 $\beta_{ij}$  为表 2 所列常数值。

表 1

水合物结构类型	A <sub>j</sub> /K	B <sub>j</sub> /K	D <sub>j</sub> /K	ΔV, CM <sup>2</sup>	v <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>
I	31.41	-185.13	3702.5	4.6	0.0435	0.1304
II	35.59	212.95	4511.2	5.4	0.1176	0.0588

-195-

表 2

成分	小空腔			大空腔		
	α	β	q	α	β	q
I 型结构水合物						
甲烷	-14.020	2712	0.5	-12.439	2745	0.5
氮	-6.919	1813	-0.5	-9.352	1466	0.5
氩	-10.170	1639	0.5	-8.669	1281	0.5
氙	-13.415	3459	0.5	-10.831	3016	0.5
氦	-10.921	2415	0.5	-9.379	1942	0.5
氟	-	-	-	-11.514	3872	0.5
乙烷	-	-	-	-2.130	2855	-1.0
乙稀	-14.054	3669	-1.0	-5.249	3675	-1.0
二氧化碳	-10.268	3061	-0.5	-10.706	2602	-0.5
酸	-	-	-	-2.944	3746	-1.0
硫化氢	-11.753	3664	0.5	-8.267	2453	0.5
溴	-	-	-	-8.991	5181	-0.5
氧	-5.270	1855	-0.5	-3.984	1478	-0.5
氯甲烷	-	-	-	-1.313	3332	-1.0
溴甲烷	-	-	-	-6.488	4985	-1.0
II 型结构水合物						
丙烷	-	-	-	-1.380	3568	-1.0
异丁烷	-	-	-	-2.867	4077	-1.0
四氯碳	-	-	-	-2.537	4766	-1.0
丙稀	-	-	-	-3.148	3797	-1.0
甲烷	-13.649	2534	0.5	-8.254	1455	0.5
氮	-7.563	1890	0.5	-7.977	10.34	0.5
乙烷	-	-	-	-10.963	2861	0.5
二氧化碳	-13.023	3573	-0.5	-11.981	2720	0.5
乙稀	-15.579	3681	-1.0	-2.465	2864	-1.0
硫化氢	-12.443	3200	0.5	-6.876	1721	0.5
氦	-10.239	1767	0.5	-5.503	994	0.5
氩	-11.111	2519	0.5	-5.816	1351	0.5
氙	-13.854	3566	0.5	-8.919	2169	0.5
氯甲烷	-	-	-	-3.289	4766	-1.0

超过水溶液活性的阻化剂浓度 C 用下列方程表示：

$$c = (1 - \alpha) / (1 + \lambda\alpha + \delta\alpha^2) \quad (4)$$

式中： $\lambda$ 、 $\delta$  为恒定系数 (表 3)

表 3

系数	阻化剂					
	LiCl	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	H <sub>2</sub> Cl	KCl
λ	2.84	1.95	2.55	1.34	1.35	0.21
δ	3.18	2.57	3.13	1.88	1.89	0.33

-196-

利用水溶液活性作为阻化系数的主要指标可大大减少阻化剂的使用量，其浓度可按方程 (4) 或其它方法<sup>(4)</sup> 计算。这对鉴定作为水合物成阻化剂的药剂特别重要。

这样，为了计算油、气水合物阻化剂的浓度，在给出压力、温度和油气混合物组分时必须同时先求出方程组 (1) 和 (2) 中 α 的值。然后再解公式 (4)。

显然，方程组 (1)、(2) 可以算出气-水-水合物系统中的水合物生成条件，该系统具有水的活性 α=1 的特点。此时方程 (2) 左半部等于 1；当给出了组分 Z<sub>i</sub> 和变化着的温度 t 时，就可通过解方程组 (1) 和 (2) 而求出 p 的值。

对于石油来说 (其组分见表 4)，用 p 值和 t 值计算油-气-水合物-阻化剂平衡时的 α 值表明，各个等压线之间的活性随温度变化而变化 (图 1)。

表 4 石油各组分的克分子份数

N <sub>2</sub>	0.11
CO <sub>2</sub>	0.56
CH <sub>4</sub>	35.10
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.67
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.76
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.47
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3.93
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1.91
nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	2.65
C <sub>5</sub>	48.84
M <sub>B</sub>	112

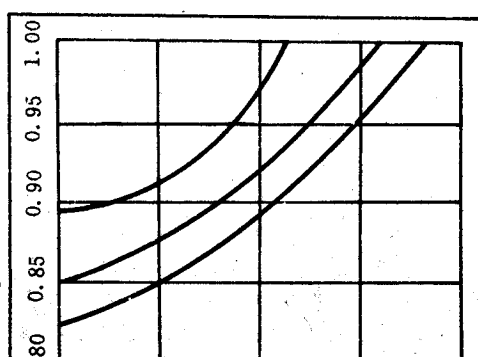


图 1 水合物和油气混合物平衡系统中阻化剂水溶液活性 α 与温度 t 的等压相关关系

图中: 1, p=3MPa; 2, p=5MPa; 3, p=8MPa

从等压关系图中可以看出，受阻化剂浓度 C 抑制的和随着压力升高 (曲线 1~3) 的

-197-

(即 t>10℃ 时水合物生成阻化剂浓度所需要的压力升高) 水和 CaCl<sub>2</sub> 水合物生成温度差 Δt (图 2) 有所升高，但还达不到天然气所特有的值 (曲线 4)<sup>(1)</sup>。这可用不同热压条件下由石油析出气体组分的变化来解释。

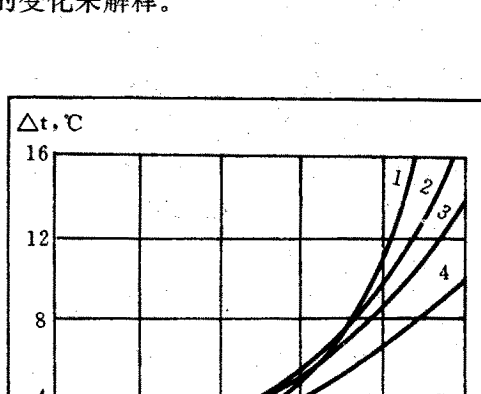


图 2 由含有油气混合物的水和 CaCl<sub>2</sub> 水溶液生成水合物的温度差 Δt

与阻化剂浓度 C 的等压相关关系

1、2、3 如图 1 所示，4 据参考文献 [1]

据 Ю.Ф. 马科贡等人的计算结果，(当 t=10℃ 和 P=3MPa 时) 要抑制水合物生成，浓度为 30% 的 CaCl<sub>2</sub> 水溶液的使用量需增加 2 倍。

## 参 考 文 献

- (1) Макогон Ю.Ф., Саркисянц Г.Л. Предупреждение образования гидратов при добыче и транспорте газа, 1966.
- (2) Степанова Г.С. Фазовые превращения углеводородных смесей газоконденсатных месторождений. М., Недра, 1974.
- (3) Мальшев А. Г. Условия образования гидратов в ингибиторосодержащих системах. Деп. во ВНИИОЗНГе, 1978, № 544.
- (4) Карапетьянц Б.Х. Химическая термодинамика. М., Химия, 1975.

史斗尹相英 据 А.Г. Мальшев 和 Г.Н. Мальшева 的“Влияние ингибитора на условия гидратообразования из нефти, газа и воды”《Нефтяная экономия》，1986, № 12)一文编译 徐教祖 审

-198-