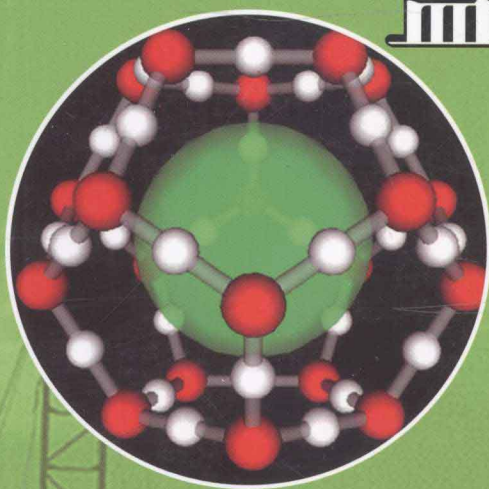


QIJINGSHUIHEWUJIANCEYUYUJING

气井水合物 监测与预警



郭小哲 赵志辉 王福升 编著

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

气井水合物监测与预警

郭小哲 赵志辉 王福升 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

气井测试或者生产时,井口附近经常会生成天然气水合物并形成冰堵,严重影响正常作业。为了较大程度地避免这一事故,本书以天然气水合物的形成机理与相关实验研究为基础,结合气藏渗流、井筒多相流、地面管流等理论方法,集成创建了与现场数采设备实时连接的气井水合物监测预警系统,用以即时预警预报,提前做好预防措施,加强现场操作人员的预防水合物意识。同时,基于理论方法和现场实际的调研与研究,全面总结了水合物预防和水合物解堵技术,并就准噶尔盆地气田水合物生成特征提出了相关预防建议。

本书涉及天然气水合物、采气工艺及动态监测许多内容,可用作相关科研的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

气井水合物监测与预警/郭小哲,赵志辉,王福升编著.
—北京:中国石化出版社,2013.3
ISBN 978-7-5114-1940-8

I. ①气… II. ①郭… ②赵… ③王… III. ①天然气
水合物-气井管理 IV. ①P618.13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 036191 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者
以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

700×1000 毫米 16 开本 13.5 印张 243 千字

2013 年 3 月第 1 版 2013 年 3 月第 1 次印刷

定价:46.00 元

天然气井在测试和生产过程中,会遇到井口高压低温的情况,若此状态继续维持并进一步恶化可形成天然气水合物,也就是通常所说的“结冰”,这对现场容易造成较为严重的危害。结合天然气水合物生成的机理及实验,根据气井的工作状态预测水合物生成的条件,对监测预警的系统方法和平台进行研究具有较强的理论价值和实际意义。

因此,在西部钻探试油公司支持下,以准噶尔盆地克拉美丽气田和彩南气田气样为研究对象,进行了气井水合物监测预警系统的研究与设计,研究成果构成了本书的10个方面的重点内容:

(1)研究了水合物笼形晶体结构及生成机理,分析了8个方面影响因素。

(2)对滴西184井、DX1835井、彩510井、DX1428井四个气样进行了水合物生成 $P-T$ 图的室内实验研究,通过结果分析,认识到随着甲烷+氮总量的增加,气组分生成水合物的难度加大。

(3)对滴西184井进行了添加甲醇、乙二醇、二甘醇三种水合物抑制剂的室内实验研究,其抑制效果由小到大为甲醇、乙二醇、二甘醇,通过效果、用量及价格等综合对比,认为乙二醇是准噶尔盆地气井预防水合物抑制剂的首选。

(4)分析了图解法、经验公式法、相平衡计算法及统计热力学四大类水合物生成预测方法,从获取数据、计算复杂程度、精度要求等方面综合分析认为最常用的图解法为最佳方法,并进行了理论预测与实验结果的对比,对比显示存在一定误差,但趋势基本一致,可以做为预测的依据,同时为了灵活预警,设置了预警界限的可调控制,通过与实验数据进行对比,预测方法的结果趋势与实验大致一样,DX1428井拟合很好。

(5)研究了开井状态、关井状态及节流状态三种气井测试时的井筒压力温度分布计算方法,进行了主要影响因素分析及算例分析。为了保障精度,根据对数据获取的方便程度特别设计了井筒沿程压力温度的三种矫正计算方法,即两点矫正、梯度矫正和多点矫正。通过与10口井现场实测停点压力温度数据对比,证

明未通过矫正可得到 10% 以内误差的结果, 若通过矫正可进一步大大降低误差。

(6) 调研了国内外气井天然气水合物预防方法, 共分 4 大类, 包括 19 项主体技术, 通过分析认为准噶尔盆地预防方法可从加热法进行突破。

(7) 调研了国内外气井水合物解堵方法, 主要从注解堵剂、加热解堵和其他解堵 3 方面共 10 项技术进行了分析。

(8) 进行了热力学抑制剂的计算分析, 对处理等量气样降低同样温度的抑制剂用量进行了对比, 认识到乙二醇优于甲醇。

(9) 从即时化、实用化、人性化等多角度考虑, 设计了气井水合物监测预警系统, 确保在实际生产中发挥预防作用, 据此开发了基于 Visual C# 面向对象的监测预警系统软件, 软件直接涉及 65 个相关基础参数, 包括 48 个计算模块, 不但可作为实时监测预警系统, 而且可以进行影响因素分析、相关参数计算及气井优化生产设计。

(10) 统计了准噶尔盆地自 2004 ~ 2009 年间气井水合物生成情况, 认识到井口结冰是其最主要形式, 针对近井口的 200m 甚至 10m 的加热或者注抑制剂是预防水合物的重点; 还认识到冬季(特别是冬季前半期)是气井水合物高发期。根据统计资料分析对准噶尔盆地气井水合物预防提出了做好动态监测、规范操作程序、加强重点防护、突破技术创新四个方面的对策。

通过综合地、系统地调研、研究、计算及分析, 形成了以下创新:

(1) 基于准噶尔盆地气井含氮较多的特点, 提出了判断气组分生成水合物难易程度的主要依据为甲烷 + 氮组分总量, 通过气样分析后若两者的总量之和较低(可取 90% 界限), 则要密切关注气井的井口温度和压力, 以防水合物生成。

(2) 设计了气井沿程压力温度预测矫正计算方法, 确保预测误差控制在 10% 左右, 提高了精度。

(3) 设计并编制了气井水合物动态监测预警系统软件, 通过软件可实现现场即时的监测与预警, 并可以进行各关系参数的计算、分析与优化。

(4) 提出了气井水合物预防的高危时段和井段, 并就此提出了近井甚至 10m 内的井筒加热或者注抑制剂的设想。

基于研究形成的成果及创新点, 本书非常系统地对气井现场测试预防水合物及相关计算提供了帮助及依据, 特别是报警系统保证了提前预警, 未雨绸缪地准备工作, 对预防水合物具有重要现实意义, 也具有较强的理论价值。

本书共十二章，第一章到第六章为理论基础篇；第七章到第九章为技术方法篇；第十章到第十二章为监测预警篇。郭小哲、赵志辉负责全部内容的研究与编写，王福升负责现场技术要求并对全部内容提出研究思路建议，杨胜来负责第二章和第三章相关实验内容编写，宋丽参与了第一章、第四章到第七章的理论方法研究编写工作并进行了最后的统稿工作，刘柳负责第十章到第十二章的软件编写工作，崔明明参与了第八章的调研与编写工作。同时，本书在编著和现场实验中也得到了西部钻探试油公司王新河、朱东明、魏少波、胡广军、肖辉、胡广文、魏雪泉、米红学、张俊明、李明升、吴保中、金勇、王金礼同志的大力指导和支持，以及从参考文献中得到了必要的理论算法与技术方法。以上工作的集成形成了本书的全部内容，在此表示感谢。对所引用资料参考文献中可能有所疏漏，也请给予谅解。

气井水合物的监测和预警涉及气藏的渗流、井筒多相流、地面管流、天然气水合物室内实验、热力学理论、基于数据库的软件编制、与测试时气井数采设备的实时连接与监测等多项内容，力争从基础理论出发，进行精度较高的现场监测预警，整体研究难度很大，涵盖的理论知识也很多，并且由于作者水平所限，书中难免有不妥之处，敬请批评指正。

编著者

2012 年 11 月

目 录 | Contents

第一篇 理论基础篇

第一章 天然气水合物形成机理与影响因素分析	(2)
第一节 天然气水合物结构	(2)
第二节 天然气水合物形成机理	(4)
第三节 气井天然气水合物影响因素分析	(5)
第二章 天然气水合物室内实验分析	(11)
第一节 天然气水合物室内实验研究进展	(11)
第二节 天然气水合物生成室内实验	(12)
第三节 天然气水合物实验结果	(15)
第四节 天然气水合物实验结果综合对比分析	(20)
第五节 天然气水合物实验总结	(25)
第三章 天然气水合物抑制剂室内实验分析	(28)
第一节 天然气水合物抑制剂	(28)
第二节 天然气水合物抑制剂评价实验	(30)
第三节 天然气水合物抑制剂实验结果分析	(32)
第四章 天然气水合物热力学抑制剂计算	(38)
第一节 天然气含水量计算	(38)
第二节 常用水合物抑制剂	(42)
第三节 有关抑制剂计算	(45)
第四节 抑制剂用量实例计算	(47)
第五章 天然气水合物生成预测方法研究	(49)
第一节 图解法	(49)
第二节 经验公式法	(54)

第三节	相平衡算法	(56)
第四节	统计热力学算法	(57)
第五节	各种方法对比分析	(58)
第六节	理论与实验比较分析	(59)
第六章	气井井筒压力、温度分布预测模型	(61)
第一节	气井井筒压力、温度分布耦合分析	(61)
第二节	垂直井筒单相流井底流压计算	(65)
第三节	垂直井筒两相流压力、温度分布分析	(66)
第四节	井筒节流节点压力、温度计算	(74)
第五节	关井过程中井筒压力、温度分布分析	(76)
第六节	实例计算与分析	(78)
第七节	气井井筒压力温度预测的矫正	(84)
第八节	预测与实际误差分析	(87)

第二篇 技术方法篇

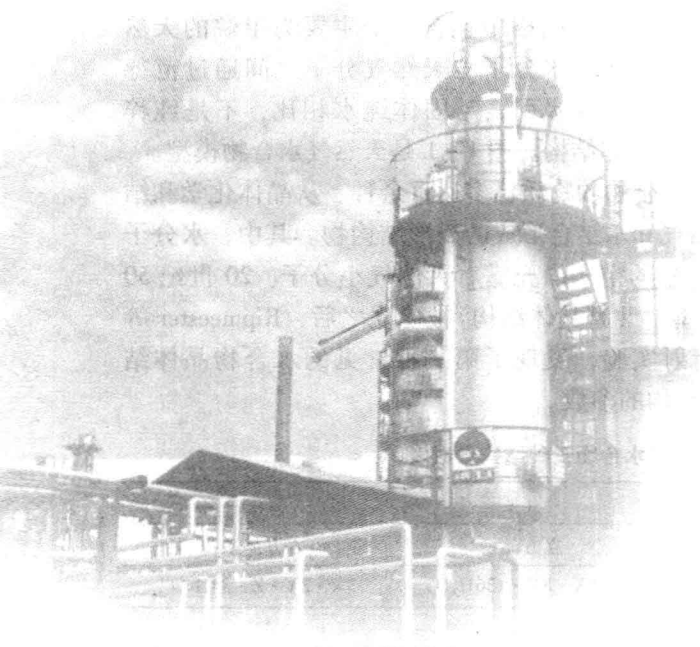
第七章	天然气水合物预防技术研究	(92)
第一节	化学抑制剂法	(92)
第二节	加热法	(98)
第三节	井下节流法	(108)
第四节	其他方法	(110)
第八章	天然气水合物解堵技术	(112)
第一节	注解堵剂	(112)
第二节	加热解堵技术	(114)
第三节	其他解堵技术	(121)
第九章	准噶尔盆地气井水合物预防对策	(125)
第一节	气井水合物影响历史统计	(125)
第二节	气井水合物预防对策	(125)

第三篇 监测预警篇

第十章 气井水合物监测预警系统设计	(128)
第一节 系统总体设计	(128)
第二节 系统结构	(130)
第三节 运行环境	(131)
第四节 接口设计	(132)
第五节 运行设计	(132)
第六节 功能要求	(133)
第七节 主要功能模块	(135)
第十一章 气井水合物监测预警软件	(147)
第一节 特别说明	(147)
第二节 软件安装	(147)
第三节 软件使用	(151)
第十二章 软件相关导入导出文件格式及内容	(176)
参考文献	(203)

Chapter **I**

第一篇 理论基础篇



第一章 天然气水合物形成机理 与影响因素分析

第一节 天然气水合物结构

天然气水合物又称笼形包合物，它是由甲烷等气体(如烃类中的乙烷、异丁烷、 SO_2 、 N_2 、 H_2S 、 CO_2 ，甚至还有 O_2 和 H_2)和水分子组成的类似冰状的固体

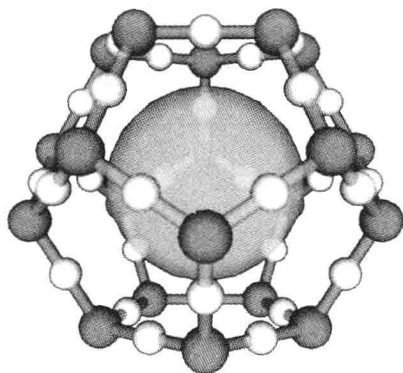


图 1-1 天然气水合物模型

物质，其中甲烷含量达 99% 的天然气水合物叫甲烷水合物。天然气水合物的分子式为 $Mn\text{H}_2\text{O}$ ，其中 M 是以甲烷气体为主的气体分子数， n 为水分子数。天然气水合物分子实质上是一种水包气的笼形物，其中水结晶成等轴晶系，而不是像冰那样的六方晶系。由水分子通过氢键形成不同形式的刚性笼架晶格，每个笼架晶格中包含一个主要为甲烷的天然气分子，水分子与天然气分子之间通过范德华力相互吸引，与固体纯水相比，不是纯粹的晶体结构。图 1-1 是天然气水合物模型。

目前研究人员能识别的可形成水合物的物质已多达百余种。从晶体化学和结构化学观察，天然气水合物是天然气和水结合形成的笼形结构物。其中，水分子依靠氢键形成主体结晶网络，网络中的空穴内充满着天然气小分子。20 世纪 50 年代，两种常见的水合物结构(Ⅰ型、Ⅱ型晶体结构)被确立之后，Ripmeester 等人通过核磁共振(NMR)和粉末衍射实验，发现了第三种常见的水合物晶体结构——H 型。表 1-1 则是这三种结构的参数。

表 1-1 天然气水合物三种结构参数表

项目	Ⅰ型	Ⅱ型	H型
晶系	立方晶系	立方晶系	六方晶系
分子式	$2X \cdot 6Y \cdot 46\text{H}_2\text{O}$	$16X \cdot 8Y \cdot 136\text{H}_2\text{O}$	$3X \cdot 2Y \cdot Z \cdot 34\text{H}_2\text{O}$
单晶中水分子	46	136	34

续表

项目	I 型		II 型		H 型		
胞腔种类	小 (X)	大 (Y)	小 (X)	大 (Y)	小 (X)	中 (Y)	大 (Z)
骨架结构	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
单晶中胞腔数目	2	6	16	8	3	2	1
胞腔半径/nm	0.395	0.433	0.391	0.473	0.391	0.406	0.571
典型水合物客体分子	CH_4 、 CO_2 、 C_2H_2		氮气、氧气		环己烷、金刚烷		

I 型天然气水合物为立方晶体结构,水分子形成的网络空穴中能容纳 CH_4 、 C_2H_6 、 N_2 、 CO_2 、 H_2S 、 O_2 等小气体分子。水合物的每个单元晶胞由 46 个水分子组成,包含 2 个小空腔和 6 个大空腔。小空腔为正五边形十二面体(5^{12})结构,近似球形。大空腔为变形(扁平)的十四面体($5^{12}6^2$)结构,近似椭圆体(见图1-2)。

II 型天然气水合物为菱型晶体结构,其网络空穴不仅可以容纳 CH_4 、 C_2H_6 、 N_2 、 CO_2 、 H_2S 、 O_2 等小气体分子,还可以容纳 C_3H_8 、*iso*- C_4H_{10} 等体积稍大的烃类分子。每个单元晶胞由 136 个水分子组成,包括 16 个小空腔和 8 个大空腔。小空腔也为正五边形十二面体(5^{12}),与 I 型相同。大空腔为十六面体结构,近似球形,由 4 个六边形和 12 个五边形组成了笼形空间构架($5^{12}6^4$)(见图 1-3)。

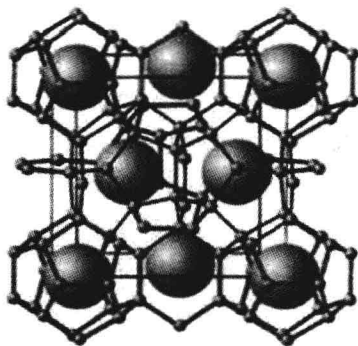


图 1-2 I 型天然气水合物结构示意图

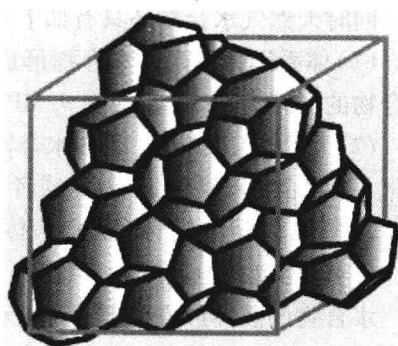


图 1-3 II 型天然气水合物结构示意图

H 型天然气水合物为六方晶体结构,其大空腔可以容纳比 *iso*- C_4H_{10} 还要大的气体分子。H 型天然气水合物的单元晶胞由 34 个水分子组成。每个单元晶胞含有 6 个空腔,分为 3 种型式:小空腔与 I 型、II 型相同,为正五边形十二面体(5^{12});中空腔是由 3 个正四边形、6 个正五边形和 3 个正六边形构成的多

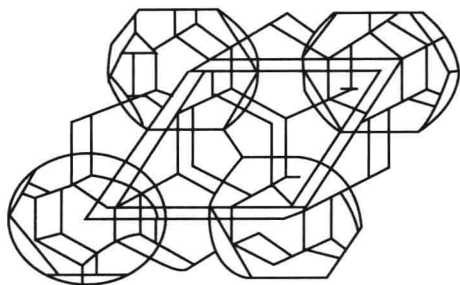


图 1-4 H 型天然气水合物结构示意图

面体($4^35^66^3$)；大空腔则由 12 个正五边形和 8 个正六边形组成($5^{12}6^8$) (见图 1-4)。

在油气田中，I 型主要存在于深海，II 型常见于天然气或凝析油管道。除了上述的三种结构外，随着实验和分析能力的不断提高，新的水合物不断被发现，如二甲醚水合物就是一种新型结构的水合物晶体。

第二节 天然气水合物形成机理

油气田中天然气水合物的生成一般需要三个条件：

- (1) 天然气中有足够的水分，已形成空穴结构。
- (2) 系统必须具有足够低的温度和足够高的压力。在给定压力下，任何组分的天然气都存在水合物的形成温度，低于这个温度将形成水合物，压力升高时，形成水合物的温度也随之升高。
- (3) 气体处于脉动紊流等激烈扰动中，并有结晶中心存在，或存在酸性气体以及晶核停留在如弯头、孔板、阀门、粗糙的管壁等。

同时天然气水合物还具有如下几个明显特点：

- (1) 体系压力越高，水合物形成温度越高。如甲烷气体在 5MPa 压力下形成水合物的温度为 6.5℃，而在 92MPa 时形成水合物的温度高达 32℃。
- (2) 天然气组成不同，形成水合物的压力、温度不同。天然气相对密度增大，一定压力下水合物形成温度升高，或者一定温度下水合物形成压力降低。当天然气中含有 CO_2 和 H_2S 等易溶于水的酸性气体时，水合物形成温度升高或形成压力降低。
- (3) 水溶液的电解质含量越高，一定压力下水合物形成温度越低。

水合物的晶体形成机理通常被看成是复杂的多相结晶过程。由于受到范德华吸附力的影响，气体分子和周围水分子之间的作用不断稳固，水合物晶核逐渐增大。一旦此晶核与其他晶核接触就会互相吸附形成更大的颗粒。在晶体的胞腔半径达到 8~30nm 时，晶块体积就会迅速增大，最终形成固态的天然气水合物。其形成过程如图 1-5 所示。首先，水和气体生成络合态(A)，络合态(A)快速生成基本的 5^{12} 型结构(B)， 5^{12} 型结构沿不同的方向增长生成 I 或 II 型结构(C)，这种晶核继续增长到临界直径的水合物晶核(D)。

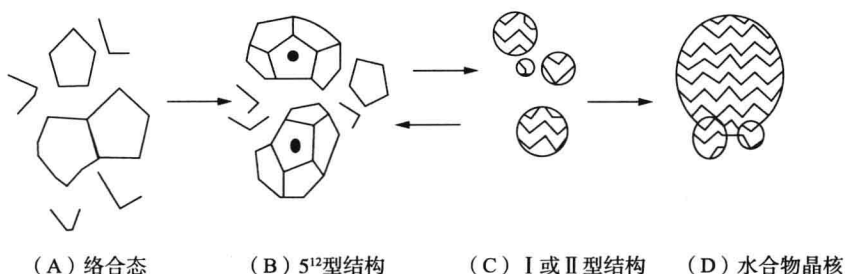


图 1-5 水合物的形成过程

在天然气混合物从井底流向井口的过程中,沿程的压力和温度是逐渐降低的。当温度降低到水合物生成温度时,就可能形成水合物。

第三节 气井天然气水合物影响因素分析

一、含水量的影响

开采到地面上没有净化的天然气叫矿床天然气或粗气。通常,矿床中原始状态下的天然气与地层水(或束缚水)共存。原始地层温度和压力下,天然气被地层水所饱和。在从地层水到地面的开采过程中,天然气的压力和温度逐渐降低,其中含水量也随之减少,多余的水以游离态析出。当有自由水存在,体系温度、压力达到水合物的生成条件时,将有水合物析出。

生成水合物的首要条件是要有充足的水分,即气井中“气体+水”混合物中的水蒸气分压要大于“气体+水合物”混合物中的水蒸气分压。

如图 1-6 所示,在温度 t_1 时,“气体+水合物”中的水蒸气分压 p_1 小于“气体+水”的水蒸气分压 p_0 ,若气体已被饱和,则气体中水蒸气分压已超过水合物的蒸气分压,生成水合物的水分条件已经满足;若气体中的水蒸气分压低于水合物中的水蒸气分压,则不能形成水合物,即使已经形成也会瓦解消失。

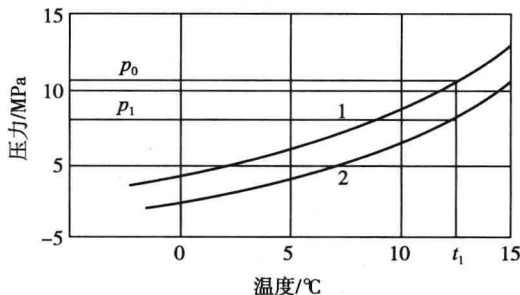


图 1-6 混合物中水的蒸汽压

如图 1-6 所示,在温度 t_1 时,

“气体+水合物”中的水蒸气分压 p_1 小于“气体+水”的水蒸气分压 p_0 ,若气体已被饱和,则气体中水蒸气分压已超过水合物的蒸气分压,生成水合物的水分条件已经满足;若气体中的水蒸气分压低于水合物中的水蒸气分压,则不能形成水合物,即使已经形成也会瓦解消失。

二、天然气组成的影响

1. 甲烷含量的影响

不同温度下水合物生成压力随甲烷含量(其他为非水合物生成组分,如

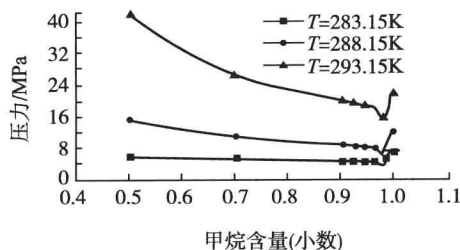


图 1-7 水合物生成压力
随甲烷含量变化曲线

气组分密度越大，同一压力下生成水合物的温度越高，即相对密度越大就越容易形成水合物(见图 1-8)。

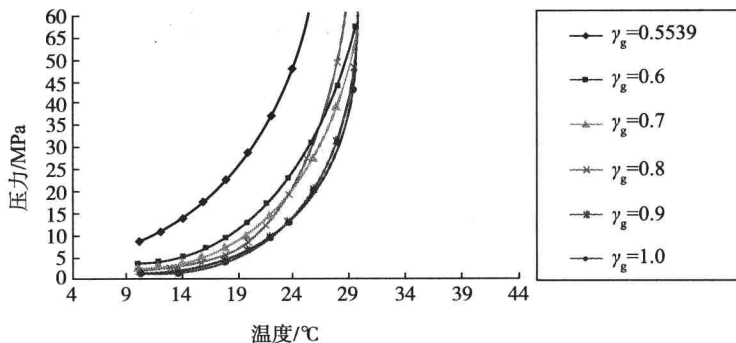


图 1-8 水合物生成压力-温度曲线

3. 定压下天然气组分对水合物形成温度的影响

(1) 乙烷含量与水合物形成温度的关系。在只改变乙烷含量，其他成分不变时，一定压力下水合物形成温度如图 1-9 所示。从图中可以看出，在其他条件不变的情况下，随着乙烷含量的增加，水合物形成的温度逐渐降低，但是降低的程度很小，基本上可以忽略。因此，乙烷的含量对水合物形成温度的影响几乎可以忽略。

(2) 丙烷含量与水合物形成温度的关系。同样方法，得到丙烷含量与水合物形成温度的关系，如图 1-10 所示。从图中可以看出，在其他条件一定的情况下，刚开始，随着丙烷含量的增加，水合物形成温度明显升高，随着丙烷含量的进一步增加，水合物形成温度升高的程度有所减缓。如图丙烷含量从 3.72% 增加到 4.5% 时，每增加 1mol%，水合物温度升高 1.676℃；当丙烷含量从 4.5% 增加到 8.0% 的时候，每增加 1mol%，水合物温度升高为 1.3℃；当丙烷含量从 8.0% 增

N_2) 的变化趋势基本一致，如图 1-7 所示。在甲烷含量小于 1 时，随含量的增加，水合物生成压力呈下降趋势；但在甲烷含量接近 1 时，水合物生成压力呈上升趋势。水合物在低温高压的情况下易生成，而在甲烷含量接近 1 时压力增高，这说明在纯甲烷状态下，水合物反而不易生成。

2. 气组分密度的影响

加到 15% 的时候, 每增加 1mol%, 水合物温度升高的幅度为 0.8°C 。因此, 随着丙烷含量的增加, 水合物形成温度增加的趋势逐渐变缓, 但丙烷含量对于水合物形成温度的影响明显大于乙烷。

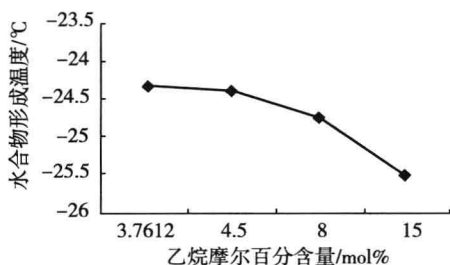


图 1-9 乙烷含量与水合物形成温度关系图

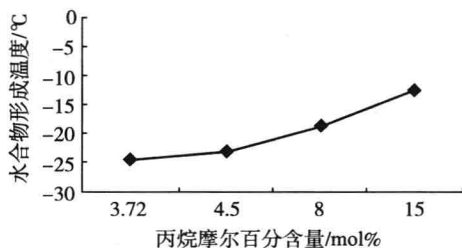


图 1-10 丙烷含量与水合物形成温度关系图

(3) 丁烷含量与水合物形成温度的关系。丁烷含量与水合物形成温度的关系见图 1-11。从图中可以看出, 丁烷对水合物形成温度的影响和丙烷基本一致, 随着丁烷含量的增加, 水合物形成温度明显升高, 但是升高的程度逐渐减缓。

(4) 戊烷含量与水合物形成温度的关系。戊烷含量与水合物形成温度的关系见图 1-12。从图中可以看出, 戊烷对水合物形成温度的影响与乙烷基本一致。随着戊烷含量的增加, 水合物形成温度有降低的趋势, 但是趋势很不明显, 因此, 戊烷对于水合物形成温度的影响也可以忽略。

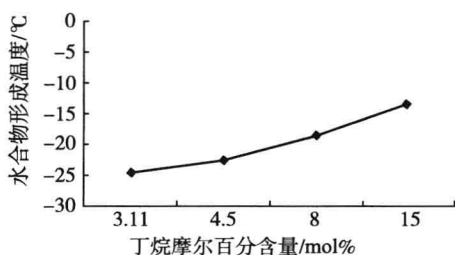


图 1-11 丁烷含量与水合物形成温度的关系

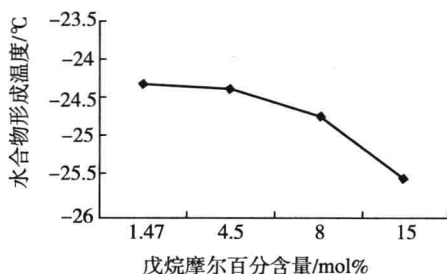


图 1-12 戊烷含量与水合物形成温度的关系

从图 1-9 ~ 图 1-12 可以看出: 丙烷对于天然气水合物形成温度的影响最为明显, 丁烷次之, 乙烷和戊烷对天然气水合物形成温度的影响最小。

4. 不同压力下天然气组分对水合物形成温度的影响

压力为 5MPa 和 10MPa 时得到的结果如图 1-13 ~ 图 1-16 所示。从图中可以看出, 随着压力的增加, 天然气组分对于水合物形成温度的影响越来越小, 即

使丙烷在 5MPa 和 10MPa 时, 当其含量由 3.72mol% 增加到 15mol%, 水合物的形成温度分别变化了 3℃ 和 2.7℃ 左右, 而其他组分对于水合物形成温度的影响(含量在 15mol% 以下)也没有超过 2℃。因此, 在高压条件下, 天然气组分对于水合物形成的温度影响比低压时弱得多。

在压力较低的情况下, 随着乙烷和戊烷含量的增加, 水合物形成温度降低, 但不明显, 基本可以忽略其对于水合物形成温度的影响。随着丙烷和丁烷含量的增加, 水合物形成温度升高, 但含量越高, 水合物形成温度升高越慢。但是它们对于水合物形成温度的影响, 明显大于乙烷和戊烷。

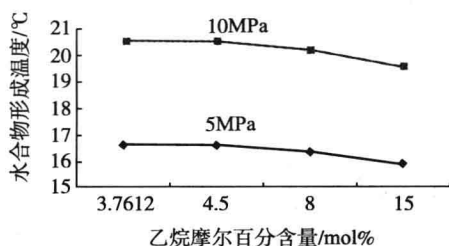


图 1-13 不同压力下乙烷含量与水合物形成温度的关系

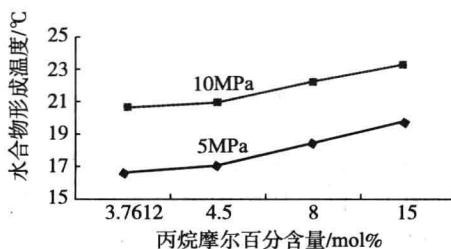


图 1-14 不同压力下丙烷含量与水合物形成温度的关系

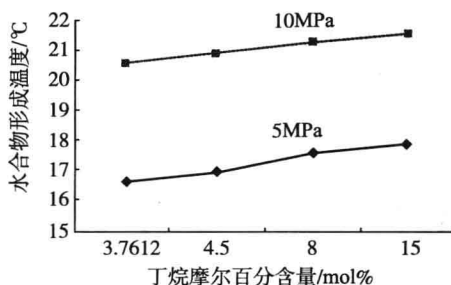


图 1-15 不同压力下丁烷含量与水合物形成温度的关系

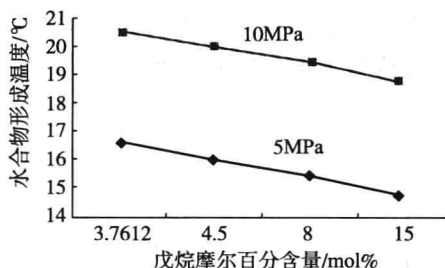


图 1-16 不同压力下戊烷含量与水合物形成温度的关系

三、酸性气体的影响

CO₂ 气体易溶解于水, 对水合物生成有一定的抑制作用。实验研究得出, 水合物生成压力随酸性气体含量的增加呈升高趋势(见图 1-17), 但其幅度不大。

四、气井工况条件影响

气井工况条件主要指气井中气体的温度和压力条件。对于密度相同的天然气, 压力越高, 形成水合物的温度也越高, 每种气体都有形成水合物的临界温