

气井水合物生成条件预测

于洪敏¹, 左景栾², 张 琪³

(1. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083;

2. 中联煤层气有限责任公司, 北京 100011;

3. 中国石油大学石油工程学院, 山东 东营 257061)

摘要:气井井筒中形成的天然气水合物, 会堵塞油管, 影响生产。通过对国内外文献的调研, 分析了气井水合物的形成条件、影响因素及各种预测方法。在研究气井井筒的温度、压力分布的基础上, 结合水合物形成的简化牛顿热力学改进预测方法, 建立了水合物形成的预测模型, 并编制软件进行气井实例计算。计算结果表明, 该模型预测水合物形成效果较好。

关键词:气井水合物; 生成条件; 预测方法; 数学模型; 温度; 压力

中图分类号: TE122.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1672-1926(2010)03-0522-06

0 引言

天然气从井底向井口流动的过程中, 沿程压力、温度会逐渐降低, 当温度降低到水合物生成温度时, 气井中就可能形成水合物。它不仅使气井油管壁粗糙, 而且会使液体滑脱形成积液堵塞井筒, 严重影响气井的正常生产, 降低气井的经济效益。我国陕北等气田在试采中就不同程度地在管柱中出现过水合物堵塞, 直接影响了气田的试采与开发。此外, 随着近年来海洋石油的开发, 海底井口技术的采用使得这种现象的严重性更加突出。辽河、胜利及南海等油气田也存在类似问题, 严重地影响了气井的测试与正常生产。为了防止气井水合物的形成, 解决气井水合物的堵塞问题, 首先要预测气井水合物的形成条件, 这是气井生产中需要考虑的重要问题。

1 气井水合物及生成条件

1.1 天然气水合物

天然气水合物是由 CO_2 、 H_2S 、 N_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 $i\text{C}_4\text{H}_{10}$ 、 $n\text{C}_4\text{H}_{10}$ 以及其他一些重烃等成分的分子, 在特定的温度和压力条件下, 与游离水结合而形成的水的固体结晶物(笼状化合物)。

水合物的基本孔穴分为大孔穴和小孔穴 2 种,

根据大小孔穴的数量及组合方式不同, 将水合物结构分为 3 种: I 型、II 型和 H 型^[1-2]。水合物的 I 型结构、II 型结构是在 1951 年发现的, Sloan 发现了组成它们的 2 种基本孔穴, 只有分子尺寸和几何形状适宜的气体分子才能进入孔穴; 而 H 型结构是由 Ripmeester 和 Ratcliffe 在 1987 年首次发现的, 它能包络大分子烃类, 使很多液态烃也可以形成水合物。

1.2 气井水合物形成的影响因素

气井水合物即在气井生产过程中井筒生成的天然气水合物。影响其形成的因素主要有天然气组成、水中化学成分、气井温度和压力分布等。天然气的组成决定水合物的结构类型以及水合物的形成温度、压力。水合物的生成需要一定的温度和压力条件。在一定的压力下, 任何组分的天然气都存在对应的水合物形成的临界温度, 低于这个温度则形成水合物, 否则无法形成。温度越高, 水合物形成的压力就越高。若给定温度, 天然气水合物存在一个极限压力, 高于这个压力则形成水合物, 反之则无法形成。水合物形成的临界温度, 是水合物存在的最高温度, 高于此温度, 不管压力多大都不会形成水合物^[3]。

收稿日期: 2009-08-06; 修回日期: 2010-01-18.

基金项目: 辽河油田横向课题“气井采气方式工艺设计与选择”项目(编号: N0802014)资助.

作者简介: 于洪敏(1981-), 男, 山东昌邑人, 工程师, 博士, 主要从事提高采收率及其相关研究工作. E-mail: yhm0825@hotmail.com.

1.3 气井水合物的生成条件

为了防止油气生产过程中气井水合物的形成,需要研究气井水合物的生成条件。概括起来分为主要条件和辅助条件。

(1)主要条件:存在大小适宜的气体分子(如 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 $i\text{C}_4\text{H}_{10}$ 、 $n\text{C}_4\text{H}_{10}$ 、 CO_2 、 H_2S 和 N_2 等);天然气的温度等于或者低于水的露点,处于过饱和状态,有游离水或者液态水存在;压力和气体组成一定时,温度低于水合物形成温度;操作压力高,使得水合物形成温度上升。

(2)辅助条件:气流速度过高、流向突变、截流或者在通过管道或设备时搅动剧烈;压力发生波动,温度下降;存在小的水合物晶核;水合物晶体的存在及晶核停留的特定物理位置(如粗糙管壁等);天然气中存在易形成水合物的 H_2S 或 CO_2 ,因为这些酸性气体比烃类更易溶于水。

2 气井水合物生成预测方法

目前,在工程实践中已有多种预测天然气水合物形成条件的方法,其中常用的有图解与经验公式法、气相—固相平衡法、统计热力学方法等。统计热力学方法便于运用计算机进行较宽温度、压力范围内的连续求解;其他方法简便实用,但误差达20%左右。

2.1 图解与经验公式法

水合物的平衡曲线上方为水合物形成区,下方为其不存在区;压力越高、温度越低越易形成水合物。由平衡曲线可大致确定水合物形成的温度和压力^[4];波诺马列夫在整理实验数据的基础上,得出了不同温度与气体相对密度下天然气水合物生成条件的计算公式^[5]。

2.2 气相—固相平衡法

1940年初,Katz提出了采用气相—固相平衡常数估计水合物形成条件的方法(“K”值法)。对有 n 种组分的天然气,气相—固相平衡应满足不同组分的液相分率和为1。根据平衡常数,拟合得到不同天然气相对密度下的形成条件。

2.3 统计热力学方法

2.3.1 统计热力学模型

水合物的统计热力学理论预测模型大都是在Van der Waals和Platteeuw相态平衡理论模型(VdW-P模型)的基础上发展起来的,计算精度较高,但运算比较复杂^[6-8]。

2.3.2 水合物生成预测新模型

刘建仪等^[9]在Van del Waals和Platteeuw理论模型基础上,采用Munck等的具体模型参数,利用文献中的实验数据,提出了预测I型和II型水合物生成的数学模型。

2.3.3 双过程水合物生成模型

目前,大部分预测水合物生成条件的热力学模型是Van der Waals和Platteeuw模型的改进型,在预测天然气水合物的生成条件方面还存在一定的误差。中国石油大学的陈光进等^[10]提出了一个双过程水合物成核动力学机理模型:①拟化学过程生成基础水合物;②小分子气体在基础水合物中的拟Langmuir吸附形成化学组成不恒定的水合物。该模型能够解释水合物化学组成不恒定的特性。

2.3.4 简化Newton法模型

在Van der Waals和Platteeuw模型及Langmuir气体等温吸附理论基础上,罗光熹等^[11]建立了简化牛顿法热力学模型。该模型比一般统计热力学模型计算简单,准确性较好。运用Newton-Raphson法可迭代计算给定天然气组成和压力下水合物的生成温度。

2.4 预测方法对比

经验图解法、相平衡法模型预测水合物形成的准确性不高,通用性差,只能作为初步估算水合物形成的预测方法;简化牛顿热力学模型预测气井水合物形成的准确性较好,且相对于一般热力学模型而言计算简单;虽然双过程水合物生成模型优于传统的VdW-P模型及其改进型,但其计算比简化牛顿法复杂的多,因此,可选用罗光熹等^[11]的简化牛顿法作为气井水合物的预测模型。

3 气井水合物生成预测模型

气井水合物的生成预测需要已知气井井筒的温度、压力分布,因此,首先建立气井井筒的温度与压力模型,以便更好地为气井水合物形成的预测提供基础和依据。

3.1 气井井筒温度分布模型

当气体向上流动时,由于它和井筒周围地层之间存在着温差,因此,要通过导热、对流和辐射3种传热方式向周围地层传热^[12]。为了方便计算井筒中温度、压力分布,假设如下:①井筒中的传热为稳态传热,井筒周围地层中的传热为非稳态传热;②井筒及地层中的热损失是径向的,不考虑沿井深方向传热;③井筒中任意截面上各点的温度均相等;④假

设离井筒中心无穷远处的地层温度是井深的线性函数。

经过推导,得出计算整个井筒温度分布的数学模型:

$$T_f^{k+1} = T_e^{k+1} + \exp[A(z^k - z^{k+1})]$$
$$(T_f^k - T_e^k - g_T \sin\theta/A) + g_T \sin\theta/A \quad (1)$$

其中:

$$A = 2\pi/\omega_i C_{pm} \times r_{to} U_{to} k_e/[k_e + f(t)r_{to} U_{to}]$$
$$T_e = T_{ebh} - g_T z \quad (2)$$

3.2 气井井筒压力分布模型

气井井筒压力分布的计算方法很多,其中 1956 年 Cullender 和 Smith^[13] 提出的模型比较常用。用该模型计算含水气井(高气水比)井筒压力分布:

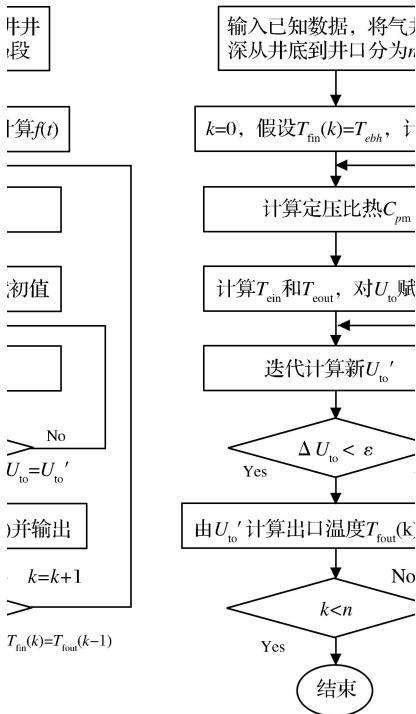
$$\int_{P_{if}}^{P_{wf}} \frac{P}{TZ} dP / \left[\left(\frac{P}{TZ} \right)^2 F_w + 1.324 \times 10^{-18} \frac{f_{gw} q_s^2}{d^5} F_w \right]$$
$$= \int_0^H 0.034 \, 18 \gamma_g dH \quad (3)$$

将井深 H 等分为 n 段,令等式左边积分项为 I , 计算井筒压力分布,对其中任一段可得

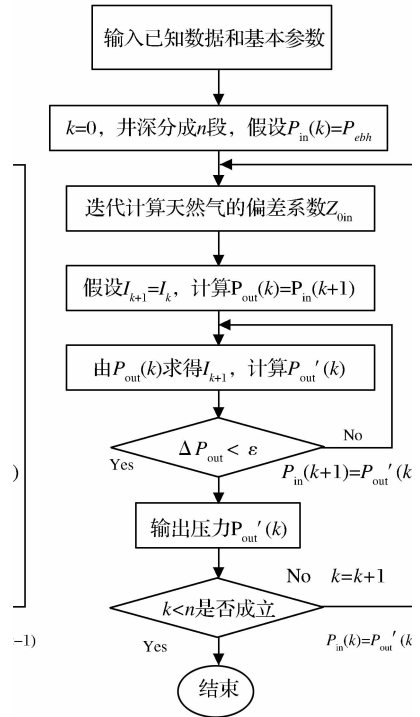
$$P^{k+1} = P^k + 2 \times 0.034 \, 18 \gamma_g (H/n) /$$
$$(I^{k+1} + I^k) \quad (4)$$

3.3 预测模型

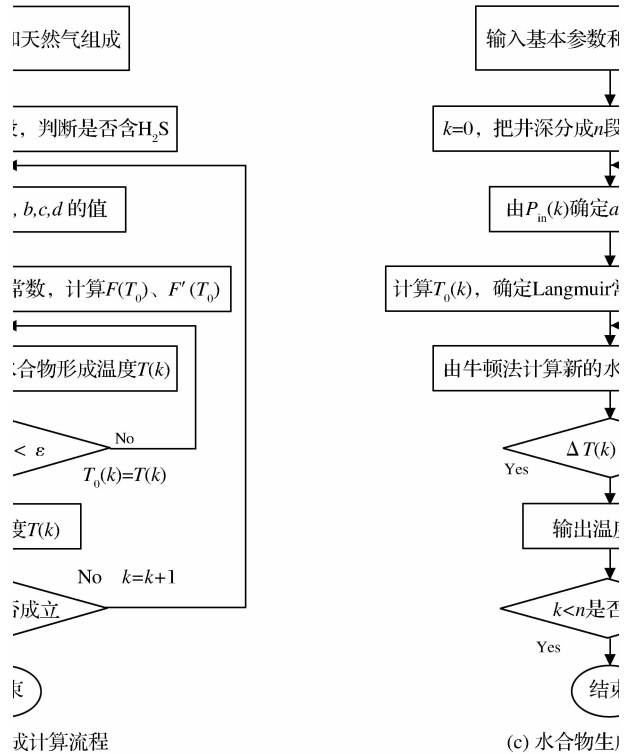
在已知天然气组成的情况下,欲求解压力为 P 条件下水合物生成温度 T , 根据简化牛顿法模型采



(a) 井筒温度计算流程



(b) 压力分布计算流程



(c) 水合物生成计算流程

图 1 井筒温度、压力分布及水合物生成计算流程

用牛顿迭代法求解。首先,给水合物生成温度赋初值(m 为牛顿迭代次数):

$$T^m = 6.38 \ln(9.869 P^k) + 262 \quad (5)$$

由简化牛顿法推导得出函数 $F(T^m)$, 求导数 $F'(T^m)$, 根据 Newton-Raphson 方法迭代求解:

$$F(T^m) = a - bT^m + c\ln(1 + \sum C_{1i}y_i \times 9.869P^k) + d\ln(1 + \sum C_{2i}y_i \times 9.869P^k) \tag{6}$$

$$T^{m+1} = T^m - F(T^m)/F'(T^m) \tag{7}$$

3.4 计算流程

气井井筒温度、压力分布和水合物生成温度的计算流程如图 1 所示。

4 计算结果与分析

已知某 2 口气井天然气的摩尔组成及油藏和生产参数如表 1、表 2。

表 1 某 2 口气井天然气的摩尔组成

算例	CH ₄ /%	C ₂ H ₆ /%	C ₃ H ₈ /%	C ₄ H ₁₀ /%	N ₂ /%	CO ₂ /%	H ₂ S /%	其他
1	78.40	6.00	3.60	2.40	9.40	0.20	0.00	0.00
2	96.96	0.18	0.04	0.00	0.64	2.18	0.00	0.00

表 2 某 2 口气井油藏和生产数据

基础数据	算例 1	算例 2
井底地层温度/℃	120	105
井底流压/MPa	40	31
井深/m	4 728	3 708.8
地温梯度/(℃/m)	0.025	0.029 8
套管外径/m	0.177 8	0.177 8
井眼直径/m	0.24	0.24
油管内径/m	0.073	0.073
气体粘度/(mPa·s)	0.02	0.018
气体相对密度	0.63	0.576 7
日产量/(m ³ /d)	13.541	11.342
管壁粗糙度/m	4.57×10 ⁻⁵	4.57×10 ⁻⁵
地层导热系数/(W/(m·K))	1.717	2.2
地层热扩散系数/(m ² /d)	0.002 65	0.008 64
气体体积流量/(m ³ /d)	97 200	60 000

利用气井水合物生成预测模型分析算例 1 和算例 2,得出以下结论:

(1)从图 2 可以看出,算例 1、算例 2 中气井井筒的温度都随井深(或井筒压力)的增加而增大,但近井底时增加幅度变小并趋于平缓,原因是温度受气体流速的影响。气体举升过程中,压力逐渐降低,气体体积膨胀,流速增大,导致散热增加,流体温度逐渐降低。近井底比近井口的气体流速低,因此,此处气体热损失少,相同井深的温度降低幅度小,曲线趋于平缓。

水合物生成温度都随井深的增加而略有升高。因为随井深增加,井筒压力增大,气体形成水合物的

温度则升高;算例 1 的水合物生成与井筒温度曲线不相交,说明整个井筒中都没有水合物生成;算例 2 的 2 条曲线在距离井口 95 m 左右相交,说明若存在自由水,从此深度处到井口的油管段有可能生成水合物。

(2)比较算例 2 的预测值与试采的实测值(表 3)可知,预测值与实测值比较接近,而且与中国石油大学的水合物生成预测模型计算结果差别不大。因此,该模型能较好地预测气井的井口压力、温度以及气井水合物的生成位置;若存在自由水,从形成深度到井口的油管段会产生水合物。

表 3 陕西某气井水合物预测结果与试采资料对比

参数	石油大学 预测值	简化牛顿 法预测值	实测值	误差/%
井口压力/MPa	23.079	22.98	23	0.087
井口温度/℃	16.5	15.5	17	8.82
水合物形成位置/m	98	95	100	5.00

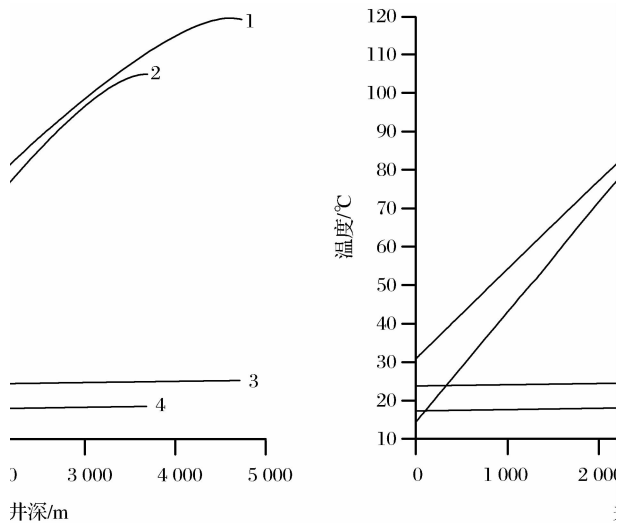


图 2 井深与井筒温度、水合物生成温度关系

1 为算例 1 井筒温度;2 为算例 2 井筒温度;
3 为算例 1 水合物生成温度;4 为算例 2 水合物生成温度

(3)由图 3 可以看出,井筒压力与水合物生成温度基本呈二次抛物线型关系;在其他条件不变时,气井水合物生成压力对应于其生成温度,且曲线左上方为气井水合物生成区,右下方为不生成区。

(4)本文模型假设气井含水为纯水,不含水合物抑制剂、电解质等成分,因此不适于添加抑制剂或含电解质等水体系的实例计算;此外,模型未考虑 H₂S 和 CO₂ 这 2 种酸性气体在水中的溶解度,若酸性气体的含量很高,则该模型计算会出现一定的误差;模型计算中虽包含了水合物的大、小 2 种孔穴类

型,但并没有判断水合物属于Ⅰ型结构还是Ⅱ型结构,也没有涉及Ⅲ型结构水合物的情况,不适用于预测天然气中含高分子量烃类组分的Ⅲ型水合物。

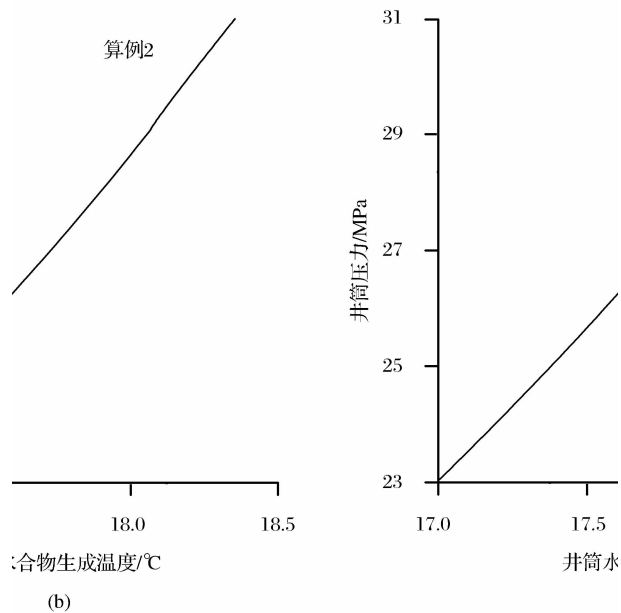
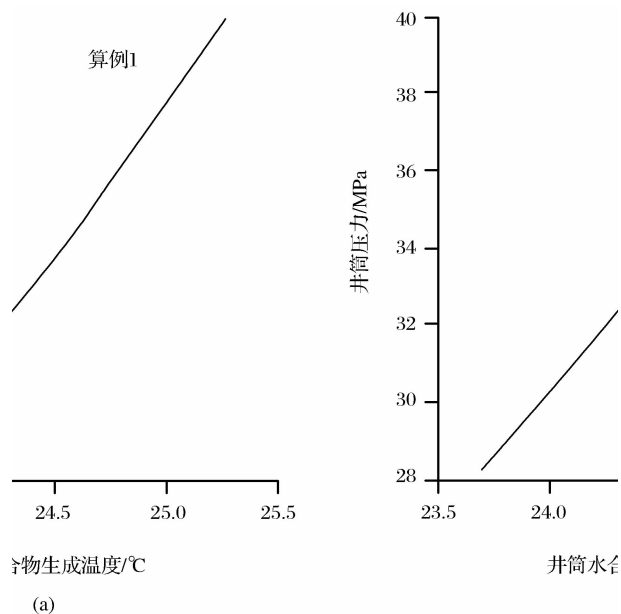


图3 井筒水合物生成温度与井筒压力关系

(5)产气量、压力、温度等因素对水合物的生成都有影响。通过降低井底流压,提高气井产气量,可使水合物生成曲线与井筒温度曲线不相交,从而抑制气井水合物的产生;井底流压的变化可以改变井筒的压力分布,随着井底流压的变大,相同井深处的井筒压力变大,导致气井水合物更容易生成且生成位置下移,因此,气井井筒高压能促使气井水合物的形成;井筒温度越高,水合物越难以形成,可通过加热法等提高井筒温度的方法,使其生成位置不在井

筒内,从而可以防止气井水合物生成。

(6)相同压力下,相对密度越大的气体形成水合物的温度越高,则越易形成水合物;由于焦耳—汤姆逊效应,阀门和弯头等截流处气体温度急剧降低,会促进水合物的形成;天然气中需要有一定量的水汽才能形成水合物,液态水或游离水是水合物形成的主要条件。

若天然气组分中含 H_2S 和 CO_2 这 2 种酸性气体,它们比大多数烃类更易溶于水,在极高温条件下,能加速水合物的形成,同时极易腐蚀井筒与管线;地温梯度对水合物生成的影响显而易见,当地温梯度变大时,井筒温度变化更快,水合物生成位置向井底移动,反之,生成位置向井口移动。

5 结论

(1)天然气水合物的形成会堵塞气井井筒、管道等设备,影响气井的正常生产,降低经济效益。

(2)工程实践中常用的预测方法有图解与经验公式法、气相—固相平衡法、统计热力学方法等,其中后者预测温度、压力范围较宽,但运算复杂,因此本文选用简化牛顿法,计算简单且精度较高。

(3)建立预测模型并进行实例计算,由计算结果可知其预测气井水合物生成的效果较好。

(4)本文模型未考虑添加抑制剂、酸性气体溶解度及Ⅲ型结构水合物等影响因素,故还有待于进一步完善。

符号说明: g_T 为地温梯度, $^{\circ}C/m$; T_{dh} 为井底地层温度, $^{\circ}C$; z 为距井底的深度, m ; T_e 为地层温度, $^{\circ}C$; T_f 为井筒流体温度, $^{\circ}C$; θ 为井筒与水平面的夹角, $^{\circ}$; w_t 为质量流量, kg/s ; r_o 为油管外径, m ; k_e 为地层导热系数, $W/(m \cdot K)$; α 为地层热扩散系数, m^2/h ; t 为生产时间, d ; r_h 为井眼半径, m ; U_o 为总传热系数,需要迭代计算; C_{pm} 为井筒流体的定压比热; $f(t)$ 为瞬态传热函数;上标 k 为井筒第 k 段, $k=1, 2, \dots, n$ (井筒分 n 段); d 为油管内径, m ; f_g 为气水并流的 Moody 摩擦阻力系数; H 为井深, m ; Z 为天然气的偏差系数; P_{if} 、 P_{wf} 为井口、井底流压, MPa ; q_{sc} 为产气量, m^3/d ; γ_g 为气体相对密度; F_w 为含水校正系数; P 、 T 为气井井筒压力、温度,单位分别为 MPa 、 $^{\circ}C$; $F(T)$ 为温度的函数; $F'(T)$ 为温度 T 的导数; a 、 b 、 c 、 d 为常数; C_{ji} 为 Langmuir 常数; i 为不同组分, $=1, 2, \dots, N_c$ (总组分数); y_i 为不同组分摩尔含量, $\%$ 。

参考文献:

- [1] Peaz J E, Blok R, Vaziri H. Problems in Hydrates; Mechanisms and Elimination Methods[R]. SPE 67322, 2001.
- [2] Shen Jiandong, Wang Shengjie, Hao Miaoli, *et al.* The kinetics model of hydrate formation in sediments[J]. Natural Gas Geoscience, 2004, 15(4): 436-440. [沈建东, 王胜杰, 郝妙丽, 等. 沉积层水合物的生成动力学模型[J]. 天然气地球科学, 2004, 15(4): 436-440.]
- [3] Sichuan Petroleum Administration of China. Natural Gas Engineering Handbook (I) [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1982: 123-124. [四川石油管理局. 天然气工程手册(上)[M]. 北京: 石油工业出版社, 1982: 123-124.]
- [4] Li Changjun, Yang Yu. Prediction of formation conditions and prevention technologies of natural gas hydrate[J]. Pipeline Technique and Equipment, 2002, 1: 8-10. [李长俊, 杨宇. 天然气水合物形成条件预测及防止技术[J]. 管道技术与设备, 2002, 1: 8-10.]
- [5] Yang Jisheng, Liu Jianyi. Calculation of Gas Utility[M]. 1st edition. Beijing: Petroleum Industry Press, 1994: 147-148. [杨继盛, 刘建仪. 采气使用计算[M]. 第一版. 北京: 石油工业出版社, 1994: 147-148.]
- [6] Fan Youhong, Pu Chunsheng. Study on simulation technique of the hydrate formation prediction [J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2001, 30(1): 9-11. [樊友宏, 蒲春生. 天然气水合物堵塞预测技术研究[J]. 石油与天然气化工, 2001, 30(1): 9-11.]
- [7] Yang Junjie, Pu Chunsheng. A study on the formation model of gas hydrate and the simulation technique of the prediction in gas gathering pipelines[J]. Natural Gas Geoscience, 2004, 15(6): 660-663. [杨军杰, 蒲春生. 集气管线天然气水合物生成理论模型及堵塞预测研究[J]. 天然气地球科学, 2004, 15(6): 660-663.]
- [8] Yu Xichong, Zhao Jinzhou, Guo Jianchun. The prediction model comparison of gas hydrate formation conditions[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2002, 21(1): 20-24. [喻西崇, 赵金洲, 郭建春. 天然气水合物生成条件预测模型的比较[J]. 油气储运, 2002, 21(1): 20-24.]
- [9] Liu Jianyi, Du Zhimin, Li Yingchuan, *et al.* Prediction model of generating conditions for new hydrate[J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(12): 96-98. [刘建仪, 杜志敏, 李颖川, 等. 新的水合物生成条件预测模型[J]. 天然气工业, 2004, 24(12): 96-98.]
- [10] Chen Guangjin, Ma Qinglan, Guo Tianmin. A new mechanism for hydrate formation and development of thermodynamic model[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, China, 2000, 51(5): 626-630. [陈光进, 马庆兰, 郭天民. 气体水合物生成机理和热力学模型的建立[J]. 化工学报, 2000, 51(5): 626-630.]
- [11] Luo Guangxi, Zhou An. Calculating hydrate formation temperature by Newton-Raphson method [J]. Natural Gas Industry, 1989, 9(2): 63-67. [罗光熹, 周安. 应用 Newton-Raphson 法计算水化物生成温度[J]. 天然气工业, 1989, 9(2): 63-67.]
- [12] Mao Wei, Liang Zheng. New method of calculating wellbore temperature in gas wells[J]. Journal of Southwest Petroleum Institute, 1999, 21(1): 56-58. [毛伟, 梁政. 计算气井井筒温度分布的新方法[J]. 西南石油学院学报, 1999, 21(1): 56-58.]
- [13] Huang Wei, Yang Wei. Computing method of wellbore pressure in the gas well with high gas-water ratio[J]. Natural Gas Industry, 2002, 22(4): 64-66. [黄炜, 杨蔚. 高气水比气井井筒压力的计算方法[J]. 天然气工业, 2002, 22(4): 64-66.]

Prediction of Formation Conditions for Gas Well Hydrate

YU Hong-min¹, ZUO Jing-luan², ZHANG Qi³(1. *Petroleum Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China;**2. China United Coalbed Methane Co. Ltd., Beijing 100011;**3. College of Petroleum Engineering, Petroleum University of China, Dongying 257061, China)*

Abstract: Gas hydrate formation in well hole will block up oil pipes so as to affect normal production. By reference of documents, we conclude the formation conditions of gas hydrate in gas well hole, controlling factors as well as prediction methods. Based on temperature and pressure in gas wells and simplified Newton thermodynamics prediction methods of gas hydrate formation, we set up a prediction model of gas hydrate formation, and compiled the software to calculate gas hydrate formation in two cases. The calculated results suggested that the model would be a preferable prediction of gas hydrate formation.

Key words: Gas hydrate; Formation conditions; Prediction methods; Mathematical model; Temperature; Pressure.