浅析 H_2S 和 CO_2 对特高含硫天然气水化物形成温度的影响

张 莉[1], 柳 立[2]

(1. 中国石油工程设计有限公司西南分公司, 四川 成都 610017;
2. 中国石油西南油气田分公司地面建设项目管理部, 四川 成都 610051)

摘 要: 经过计算分析比较, 特高含硫天然气水化物形成温度比不含硫天然气水化物形成温度高。对特高含硫天然气而言, 硫化氢含量越高, 对水化物形成温度影响越大, 且随压力的降低, 硫化氢含量越高对水化物形成温度影响得越大。其中二氧化碳含量的高低, 对水化物形成温度影响不大。

关键词: 特高含硫天然气; H_2S; CO_2; 天然气水化物形成温度

文章编号: 1006-5539(2006)04-0024-03 文献标识码: A

0 前言

天然气水化物(Natural Gas Hydrate, 简称 NGH)是指由水和烃类甲烷、乙烷、丙烷、异烃气体分子及非烃类氯气、二氧化碳以及硫化氢等气体分子在一定的温度和压力条件下所形成的结晶状笼形化合物, 其中水分子借助氢键形成结晶网络, 网络中的孔穴内充满轻烃、重烃或非烃分子。天然气水化物是一种复杂而又极不稳定的化合物, 它由碳氢化合物和水组成, 其化学分子式为: $CH_4 \cdot 7H_2O$, $C_2H_6 \cdot 8H_2O$, $C_3H_8 \cdot 18H_2O$ 等, 系白色结晶物质, 类似于冰或致密的雪。

从地层中开采的天然气都含有水蒸气, 水蒸气在一定条件下会生成冷凝水、冰塞、水化物, 在管输高酸性气体时, 它将对管子产生强烈腐蚀。天然气水化物的形成会在井口截流阀等处造成冰堵, 影响天然气井的正常开采。在常规集输工艺中为解决天然气水化物的形成问题, 采用天然气井口加热装置和加抑制剂防冻集输工艺, 这是气田常用的两种成熟技术。

川、渝两地气田集输系统普遍采用的防冻加热设备为水套加热炉, 天然气水化物的形成温度将直接影响水套加热炉的进出加热温度, 从而影响水套加热炉的加热功率, 影响水套加热炉的选型, 直接影响工程投资。尤其对特高含硫气井, 为保证安全, 在选材上对高压盘管要求具有特高抗硫性能, 要求供货商对材质的选择和加工制造应严格执行 SY/T 0599—1997《天然气地面设施抗硫化物应力开裂金属材料要求》的标准, 水套加热炉造价较高, 因此对特高含硫气井水套加热炉选型影响更大。

防冻抑制剂多采用甲醇, 通过金属隔膜计量泵注入井口。天然气水化物的形成温度直接影响注入防冻剂的剂量, 往往特高含硫天然气井的关井压力较高, 该系列的高压用的金属隔膜计量泵价格较贵, 输出量的变动将对价格产生较大的波动, 从而直接影响工程投资。

可见, 天然气水化物形成温度的确定将对单井集输工程投资产生显著的影响, 本文特针对这一情况进行研究。本文通过对高峰场气田新开采两口特高含硫天然气井峰 4 井、峰 15 井与低含硫天然气井峰 12 井的天然气水化物形成温度对比分析研究, 用 HYSYS 软件模拟计算天然气水化物形成温度, 分析硫化氢和二氧化碳对水化物形成温度的影响。

1 研究天然气水化物的形成温度基础资料

1.1 基础数据

峰 4 井、峰 12 井、峰 15 井的天然气气质资料见表 1。

收稿日期: 2006-05-09

作者简介: 张 莉(1975-), 女, 四川遂宁人, 工程师, 学士, 毕业于西南石油大学油气储运专业, 主要从事油气储运设计工作。电话: (028)86014574。

(C)1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　峰 4 井、峰 12 井、峰 15 井的天然气气质资料表

组分	峰 4 井	峰 12 井	峰 15 井
C_1/(mol%)	89.17	97.53	83.43
C_2/(mol%)	0.17	0.24	0.06
C_3/(mol%)	0.06	0.01	/
iC_4/(mol%)	0.003	＜0.001	/
nC_4/(mol%)	0.002	＜0.001	/
iC_5/(mol%)	＜0.001	＜0.001	/
nC_5/(mol%)	＜0.001	＜0.001	/
C_6^+/(mol%)	＜0.001	＜0.001	/
H_2/(mol%)	＜0.001	＜0.001	0.201
N_2/(mol%)	0.67	0.81	3.69
He/(mol%)	0.031	0.038	/
H_2S/(mol%)	8.21	0.26	9.43
CO_2/(mol%)	1.68	1.11	3.19
相对密度	0.626 5	0.571 5	0.659

峰 4 井 H_2S 含量：117.765 g/m^3，CO_2 含量：30.910 g/m^3，临界温度 207.3 K，临界压力 5.003 MPa。

峰 15 井 H_2S 含量：134.915 g/m^3，CO_2 含量：62.675 g/m^3，临界温度 208.9 K，临界压力 5.085 MPa。

峰 12 井 H_2S 含量：3.672 g/m^3，CO_2 含量：20.412 g/m^3，临界温度 192.0 K，临界压力 4.636 MPa。

1.2　计算方法

工艺计算采用双相流气体模拟软件 HYSYS (3.1 版)。

2　硫化氢对水化物形成温度的影响

2.1　特高含硫天然气井计算参数和结果对比

用 HYSYS 模拟计算天然气水化物形成温度，只考虑硫化氢对水化物形成温度的影响，其余参数不变。

峰 4 井的计算结果见表 2。

表 2　H_2S 对峰 4 井水化物形成温度的影响结果表

压力/MPa	水化物形成温度/℃ (C_1：89.17%，H_2S：8.21%，其余参数不变)	水化物形成温度/℃ (C_1：97.38%，H_2S：0%，其余参数不变)	ΔT/℃
51.5(最大关井压力)	32.26	28.64	3.62
50	32.08	28.40	3.68
45	31.45	27.57	3.88
40	30.77	26.64	4.13
35	30.04	25.61	4.43
30	29.23	24.44	4.79
25	28.33	23.06	5.27
20	27.27	21.36	5.91
16	26.22	19.62	6.6
15	25.90	19.10	6.8
10	23.71	15.69	8.02
8	22.28	13.68	8.6
5	18.73	9.16	9.57

峰 15 井的计算结果见表 3。

表 3　H_2S 对峰 15 井水化物形成温度的影响结果表

压力/MPa	水化物形成温度/℃ (C_1：83.43%，H_2S：9.43%，其余参数不变)	水化物形成温度/℃ (C_1：92.86%，H_2S：0%，其余参数不变)	ΔT/℃
52.1(最大关井压力)	29.25	25.17	4.08
50	29.03	24.87	4.16
45	28.48	24.10	4.38
40	27.89	23.25	4.64
35	27.25	22.30	4.95
30	26.56	21.22	5.34
25	25.78	19.94	5.84
20	24.89	18.36	6.53
16	24.00	16.73	7.27
15	23.74	16.25	7.49
10	21.83	13.04	8.79
8	20.53	11.14	9.39
5	17.24	6.83	10.41

通过表 2～3 计算数据统计分析可知，特高含硫天然气水化物形成温度比不含硫天然气水化物形成温度高。

对特高含硫天然气而言，硫化氢含量越高，对水化物形成温度影响越大；且随压力的降低，硫化氢含量越高对水化物形成温度影响得越大。

2.2　含硫天然气井计算参数和结果对比

用 HYSYS 模拟计算天然气水化物形成温度，只考虑硫化氢对水化物形成温度的影响，其余参数不变。

峰 12 井的计算结果见表 4。

表 4　H_2S 对峰 12 井水化物形成温度的影响结果表

压力/MPa	水化物形成温度/℃ (C_1：97.53%，H_2S：0.26%，其余参数不变)	水化物形成温度/℃ (C_1：97.79%，H_2S：0%，其余参数不变)	ΔT/℃
50	28.59	28.42	0.17
45	27.76	27.58	0.18
40	26.84	26.65	0.19
35	25.83	25.62	0.21
30	24.67	24.44	0.23
25	23.31	23.06	0.25
20	21.64	21.35	0.29
16	19.93	19.61	0.32
15	19.42	19.09	0.33
10	16.08	15.67	0.41
8	14.10	13.65	0.45
5	9.64	9.13	0.51

通过表 4 计算数据统计分析可知，含硫天然气水化物形成温度比不含硫天然气水化物形成温度略

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

高一点点。

对含硫天然气而言，硫化氢含量较低时，硫化氢含量对水化物形成温度影响不大。

3 二氧化碳对水化物形成温度的影响

3.1 特高含硫天然气井计算参数和结果对比

用 HYSYS 模拟计算天然气水化物形成温度，只考虑二氧化碳对水化物形成温度的影响，其余参数不变。

峰 4 井的计算结果见表 5。

表 5 CO_2 对峰 4 井水化物形成温度的影响结果表

压力/MPa	水化物形成温度/℃（C_1: 89.17%，CO_2: 1.68%，其余参数不变）	水化物形成温度/℃（C_1: 90.85%，CO_2: 0%，其余参数不变）	ΔT/℃
51.5(最大关井压力)	32.26	32.37	−0.11
50	32.08	32.19	−0.11
45	31.45	31.55	−0.10
40	30.77	30.87	−0.10
35	30.04	30.13	−0.09
30	29.23	29.32	−0.09
25	28.33	28.40	−0.07
20	27.27	27.33	−0.06
16	26.22	26.26	−0.04
15	25.90	25.94	−0.04
10	23.71	23.72	−0.01
8	22.28	22.27	−0.01
5	18.73	18.70	0.03

峰 15 井的计算结果见表 6。

表 6 CO_2 对峰 15 井水化物形成温度的影响结果表

压力/MPa	水化物形成温度/℃（C_1: 83.43%，CO_2: 3.19%，其余参数不变）	水化物形成温度/℃（C_1: 86.62%，CO_2: 0%，其余参数不变）	ΔT/℃
51.5(最大关井压力)	29.25	29.43	−0.18
50	29.03	29.21	−0.18
45	28.48	28.65	−0.17
40	27.89	28.05	−0.16
35	27.25	27.41	−0.16
30	26.56	26.70	−0.14
25	25.78	25.91	−0.13
20	24.89	25.00	−0.11
16	24.00	24.08	−0.08
15	23.74	23.80	−0.06
10	21.83	21.83	0
8	20.53	20.51	0.02
5	17.24	17.17	0.07

通过表 5～6 计算数据统计分析可知，对特高含硫天然气而言，二氧化碳含量的高低，对水化物形成温度影响不大。

3.2 含硫天然气井计算参数和结果对比

用 HYSYS 模拟计算天然气水化物形成温度，只考虑二氧化碳对水化物形成温度的影响，其余参数不变。

峰 12 井的计算结果见表 7。

表 7 CO_2 对峰 12 井水化物形成温度的影响结果表

压力/MPa	水化物形成温度/℃（C_1: 97.53%，CO_2: 1.11%，其余参数不变）	水化物形成温度/℃（C_1: 98.64%，CO_2: 0%，其余参数不变）	ΔT/℃
50	28.59	28.61	−0.02
45	27.76	27.77	−0.01
40	26.84	26.86	−0.02
35	25.83	25.83	0
30	24.67	24.66	0.01
25	23.31	23.29	0.02
20	21.64	21.61	0.03
16	19.93	19.88	0.05
15	19.42	19.37	0.05
10	16.08	16.00	0.08
8	14.10	14.01	0.09
5	9.64	9.53	0.11

通过表 7 计算数据统计分析可知，对含硫天然气而言，二氧化碳含量的高低，对水化物形成温度影响不大。

4 结论

防止水化物生成计算常用的有两种方法。一是图表法[1]；二是利用 HYSYS 软件。对除特高含硫天然气井外，以上两种计算方法差别不大，但对特高含硫天然气井而言，硫化氢的含量对水化物形成温度的影响较大，而二氧化碳对水化物形成温度影响可以忽略。在今后的水套加热炉选型和防冻剂注入泵选型设计中应重点考虑硫化氢对水化物形成温度的影响，建议尽量采用 HYSYS 设计软件，计算较准确，可避免造成浪费，提高工程投资效益。当用图表法进行估算时，应重点考虑硫化氢对水化物形成温度的影响，对查表[1]所得值适当提高 3～5℃，避免因水化物形成温度的偏差造成投资浪费。

参考文献：

[1] 中国石油天然气总公司. 气田地面工程设计[M]. 山东：石油大学出版社，1995.

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net