

Lay sularının minerallaşma dərəcəsinin hidrat inhibitorlarının təkrar emalı prosesinə təsiri

Y.Z. Ələkbərov, t.e.n.,
E.N. Əliyev, t.ü.f.d.
"Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və Kimya" ETİ

e-mail: alakbarovsanz@mail.ru

Açar sözlər: qaz, lay suyu, metanol, qlikol, mineral duzlar, təzyiq, temperatur, regenerasiya.

DOI.10.37474/0365-8554/2020-2-34-37

Влияние минерализации пластовых вод на процесс вторичной обработки ингибиторов гидратообразования

Ю.З. Алекперов, к.т.н., Э.Н. Алиев, д.ф.т.н.
НИИ "Геотехнологические проблемы нефти, газа и Химия"
Ключевые слова: газ, пластовая вода, метанол, гликоль, минеральные соли, давление, температура, регенерация.

В процессе освоения газоконденсатных месторождений наблюдается интенсивное увеличение количества выносимых пластовых вод и повышение их минерализации, что оказывает влияние на процесс регенерации ингибиторов гидратообразования. Присутствие минеральных солей в системе "ингибитор гидратообразования – пластовая вода" влечет за собой уменьшение давления насыщенных паров над раствором. Снижение давления насыщенных паров заметно влияет на фазовое равновесие системы. Кроме того, присутствие солей изменяет температуру кипения водных растворов ингибиторов гидратообразования. При расчете и проектировании существующих установок регенерации указанный фактор не был учтен.

В работе приведены данные по давлению насыщенных паров над пластовой водой с различной минерализацией, на основании которых вычислены поправочные коэффициенты, а также определены температуры кипения в зависимости от содержания солей.

Impact of produced water mineralization on the secondary treatment of hydrate development inhibitors

Y.Z. Alekperov, Cand. in Tech. Sc., E.N. Aliev, Ph. Dr. in Tech. Sc.
"Geotechnological problems of Oil, Gas and Chemistry" SRI
Keywords: gas, produced water, methanol, glycol, mineral salts, pressure, temperature, regeneration.

In the process of completion gas-condensate fields is observed an intensive increase of lifted out produced water and its mineralization influencing the process of regeneration of hydrate development inhibitors. The presence of mineral salts in the system of "hydrate development inhibitor – produced water" results in the decrease of saturated vapor pressure upon the solvent. The decrease of saturated vapors significantly influences the phase balance of the system. Moreover, the presence of salts changes the boiling temperature of water solutions of hydrate development inhibitors. This factor was not considered in the calculation and designing of existing regeneration set.

The paper presents the data on the pressure of saturated vapor under the produced water with various mineralization based on which the correction coefficients were calculated and boiling temperature depending on the salt content specified as well.

Qaz və qaz-kondensat yataqlarında qazın mədən şəraitində emalı prosesində hidrat əmələgəlmənin qarşısını almaq üçün müxtəlif inhibitorlardan (metanol, dietilenqlikol və s.) istifadə edilir. Qaz axınına vurulan həmin inhibitorların çox hissəsi qazla bərabər çıxarılan lay sularında həll olaraq separatorlarda ayrılır, daha sonra utilizasiya olunaraq, təkrar istifadə edilmək üçün regenerasiya qurğularına verilir.

Yataqların mənimsənilməsi prosesində hasil olan lay sularının intensiv artması və onların minerallaşma dərəcəsinin yüksəlməsi müşahidə edilir. Bu isə öz növbəsində inhibitorların regenerasiya prosesinə mənfi təsir göstərir.

Məlumdur ki, binar məhlula onun komponentlərindən birində yaxşı, digərində isə pis həll olan və uçucu olmayan maddə əlavə edildikdə, birinci komponentin (yaxşı həll olan) buxar təzyiqi kifayət qədər azalır, ikincinin isə buxar təzyiqinə təsiri cüzi olur. Məhlulun buxar təzyiqinin ümumi azalması duzların həll olduğu komponentlərin buxar təzyiqlərinin azalması cəmindən ibarət olur. Hidrat inhibitorlarının sulu məhlullarının üzərində doymuş buxar təzyiqinin azalması sistemin faza tarazlığına kifayət qədər təsir edir. Mineral duzların olması isə inhibitorların sulu məhlullarının qaynama temperaturunu dəyişir. Mövcud regenerasiya qurğularının texnoloji hesablamalarının aparılması və layihələndirilməsi zamanı bu faktorlar nəzərə alınmır. Ona görə də müxtəlif minerallaşma dərəcəsinə malik lay sularının üzərində doymuş buxar təzyiqinin təyin edilməsi və onun əsasında düzəliş əmsalının hesablanması, həmçinin mineral duzların miqdarından asılı olaraq hidrat inhibitorlarının sulu məhlullarının qaynama temperaturunun təyin edilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Ümumi minerallaşma, q/l	İon-duz tərkibi									
	Ca ⁺⁺		Mg ⁺⁺		K ⁺ + Na ⁺		Cl ⁻		HCO ₃ ⁻	
	mq.-ekv/l	q/l	mq.-ekv/l	q/l	mq.-ekv/l	q/l	mq.-ekv/l	q/l	mq.-ekv/l	q/l
150	230.0	4.6	91.6	1.1	2282.6	52.5	2569.9	91.1	11.1	0.7
200	285.0	5.7	108.3	1.3	3052.0	70.2	3438.6	121.9	14.7	0.9
250	355.0	7.1	133.6	1.6	3813.0	87.7	4301.8	152.6	18.0	1.1

Cədvəl 2

Temperatur, °C	Doymuş buxar təzyiqi, mm c.st				Doymuş buxar təzyiqinə düzəliş əmsali			
	Minerallaşma, q/l							
	0	150	200	250	150	200	250	
20	17.5	16.9	15.2	14.6	0.9657	0.8686	0.8330	
30	31.8	29.0	27.9	23.0	0.9119	0.8751	0.7232	
40	55.3	52.0	49.0	45.0	0.9403	0.8860	0.8137	
50	92.5	84.2	78.8	72.0	0.9105	0.8519	0.7783	
60	149.5	133.0	126.8	118.5	0.8902	0.8487	0.7932	
70	233.7	207.0	198.6	183.7	0.8857	0.8494	0.7860	
80	355.1	316.0	301.3	277.9	0.8899	0.8485	0.7812	
90	525.7	472.6	445.8	412.9	0.8989	0.8480	0.7854	
100	760.0	686.0	645.0	598.4	0.9026	0.8474	0.7873	
110	1048.08	961.9	910.3	847.5	0.9171	0.8771	0.8071	
Orta qiymət					0.9002	0.8500	0.7888	

Bu məqsədlə tərəfimizdən elmi-tədqiqat işləri aparılmışdır. Bunun üçün tərkibi əsasən Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ xlorlu birləşmələr və müəyyən miqdar Ca(HCO₃)₂ duzlarından ibarət yüksək minerallaşma dərəcəsinə malik müxtəlif lay suları götürülmüşdür. Məhlulun ümumi minerallaşma dərəcəsi 150, 200, 250 q/l təşkil etmişdir.

Tədqiq edilən lay sularının duzluluq tərkibi cədvəl 1-də verilmişdir.

Təcrübələrdə hidrat əleyhinə inhibitor olaraq metanoldan istifadə edilmişdir. Belə ki, dietilenqlikola nisbətən metanol ən etibarlı və effektiv hidrat inhibitoru olaraq, qaz sənayesində geniş tətbiq edilir. Tədqiqat işləri məlum metodika üzrə standart qurğuda aparılmışdır. Metanolun lay suyunda qatılığı 10–90 % intervalda dəyişmişdir. Yüksək minerallaşmış məhlulun üzərində doymuş buxar təzyiqinin regenerasiya temperaturunda təyini üzrə aparılmış tədqiqat işlərinin nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir [1, 2]. Məlum olmuşdur ki, minerallaşma dərəcəsi 150, 200, 250 q/l olan lay sularının doymuş buxar təzyiqi tərkibində mineral duzlar olmayan suların doymuş buxar təzyiqindən fərqlənir. Göstəricilər arasındakı bu fərqə əsasən düzəliş əmsali k hesablanmışdır [3, 4].

$$k = \frac{p_{l.s.}^0}{p_{d.s.}^0}$$

Hesablamalarda nisbi xəta 3–5 %-dir. Müxtəlif minerallaşmış lay suları üçün düzəliş əmsalinin müxtəlif temperatur və minerallaşma dərəcələrində alınan qiymətləri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2-də verilənlərdən istifadə etməklə lay sularının doymuş buxar təzyiqini aşağıdakı ifadə ilə hesablamaq olar:

$$p_{l.s.}^0 = kp_{d.s.}^0$$

$$p_{l.s.}^0 = kp_{d.s.}^0$$

Cədvəl 2-də verilən asılılıqlar temperatur 20–110 °C intervalda olduqda hesablama məlumatlarının ekstrapolyasiyası nəticəsində alınmışdır. Hesablama maye fazanın tərkibində metanol olan (90 %-ə qədər) məhlullar üçün aparılmışdır.

Cədvəldən görüldüyü kimi, məhlulda duzların qatılığının artması suyun doymuş buxar təzyiqinin azalmasına və bununla əlaqədar metanolun miqdarının buxar fazada artmasına səbəb olur. Bu isə metanolun binar sisteminin ayrılma şəraitini yaxşılaşdırır. Həmçinin duzların məhlulda olması metanolun sulu məhlulunun qaynama temperaturunun artmasına gətirib çıxarır. Duzlu məhlulların qaynama temperaturunun ΔT_{qay} artması duzların qatılığı ilə düz mütənasibdir

$$\Delta T_{qay} = Em,$$

burada E – həlledicinin ebulioskopik sabiti (su

üçün $E = 0.52$), m – molyar qatılıqdır, $\text{kmol}/\text{kg}_{\text{halledici}}$.

Qeyd olunan ifadə vasitəsilə müxtəlif minerallaşma dərəcəsində metanol–su məhlullarının qaynama temperaturu hesablanaraq, təyin edilmiş və qrafik olaraq şəkil 1-də göstərilmişdir. Alınan məlumatlar yüksək minerallaşmış metanol–su məhlullarının regenerasiyası prosesinin texnoloji hesablamalarının aparılmasında və layihələndirmə işlərində istifadə oluna bilər.

Qaz sənayesində hidrat əmələgəlmənin qarşısının alınması üçün eyni zamanda qazların qurudulması prosesində absorbent olaraq qlikollardan da (etilenqlikol, dietilenqlikol, trietilenqlikol) istifadə edilir. Yüksək minerallaşma dərəcəsinə malik lay sularının qlikollar ilə təması zamanı suyun tərkibində olan mineral duzlar qlikollar tərəfindən su ilə bərabər udulur və onlar arasında baş verən kimyəvi reaksiya nəticəsində qlikolların sorbsiya-edici xassələrini azaldan və hiqroskopik olmayan qlikolatlar əmələ gəlir. Duzların qlikolların tərkibində yığılması onların keyfiyyətini aşağı salır və qazın şəh nöqtəsinin depressiyasını azaldır. Tərkibində mineral duzlar olan qlikolların regenerasiyası zamanı, temperatur şəraitindən asılı olaraq, müxtəlif tərkibli duzlar istilikdəyişdirici səthlərdə çökərək istilik mübadiləsi prosesini zəiflədir. Həmçinin mineral duzların kontakt elementlərində yığılması fazalararası kütlə dəyişdirmə prosesini pisləşdirir və nəticədə prosesin səmərəliliyi azalır. Eyni zamanda qurğuda təzyiqli düşküsi artır. Kontakt elementlərinin duzlar vasitəsilə tutulması qazın sürətinin artmasına səbəb olur, bu isə qlikol itkisini artırır.

Qeyd etmək lazımdır ki, qlikol məhlullarının tərkibində mineral duzların olması sistemin özlülüyünü artırır. Qlikol məhlullarının özlülüyü onda olan duzların və suyun miqdarından asılı olaraq aşağıdakı formulla təyin edilir:

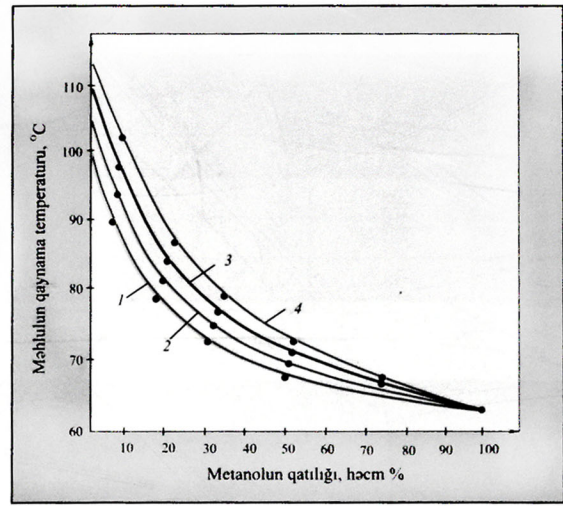
$$v = Ae^{\frac{B}{T}},$$

burada v – dinamik özlülük, Pa·s; T – mütləq temperaturdur, K.

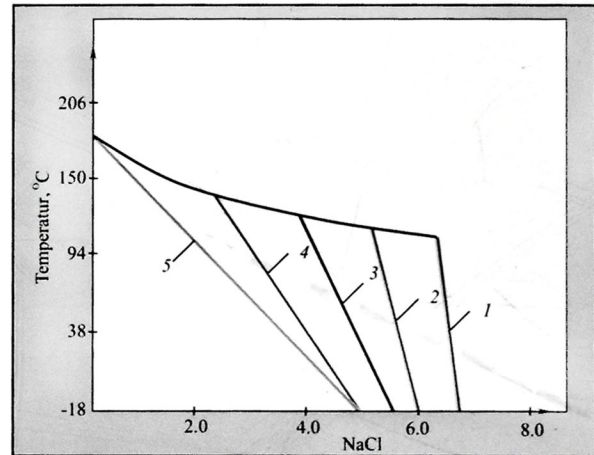
A və B – empirik sabit, məhlulun tərkibindən asılı olaraq sorğu kitablarından götürülür.

Mineral duzların qlikollarda həll olması əsas etibarlı ilə temperaturdan asılıdır.

Şəkil 2-də fərqli temperaturlarda NaCl duzunun dietilenqlikolun müxtəlif qatılıqlı sulu məhlullarında həll olması göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, məhlulun qatılığından asılı olaraq NaCl yüksək temperaturlara nisbətən aşağı temperaturlarda daha yaxşı həll olur.



Şəkil 1. Metanol–su məhlulunun müxtəlif minerallaşma dərəcəsində qaynama temperaturu:
1 – 0.2 q/l; 2 – 100 q/l; 3 – 200 q/l; 4 – 250 q/l



Şəkil 2. DEQ-in sulu məhlulunda NaCl-un həll olması:
1 – 80 %; 2 – 85 %; 3 – 90 %; 4 – 95 %; 5 – 100 %

Qeyd etmək lazımdır ki, mineral duzların avadanlıqların səthində çökməməsi üçün onların qlikol məhlullarının tərkibində doymuş hala qədər yığılmasının qarşısı alınmalıdır. Çünki bu hal regenerasiya prosesinin termodinamik göstəricilərini pisləşdirir, avadanlıqların korroziya sürətini artırır. Ona görə məhlulda duzların qatılığı 0.5–1 % təşkil etdikdə qlikolların sistemdən çıxarılması məqsəduyğun hesab edilir. Regenerasiya prosesinə məhz minerallaşma dərəcəsi 0.5–1 % qatılıqlı qlikol–su məhlulunun verilməsi tövsiyə olunur.

Nəticə

1. Hidrat inhibitorlarının sulu məhlullarının tərkibində mineral duzların olması onların üzərində doymuş buxar təzyiqinin azalmasına səbəb olur. Bu isə sistemin faza tarazlığına kifayət qədər təsir edir. Bundan başqa mineral duzların olması məhsulların qaynama temperaturunu dəyişir. Mövcud regenerasiya qurğularının texnoloji hesablamalarının aparılması və layihələndirilməsi zamanı bu faktorlar nəzərə alınmır.

2. Yüksək minerallaşma dərəcəsinə malik lay

sularının qlikollar ilə təması zamanı hiqroskopik olmayan qlikolatlar əmələ gəlir ki, onlar da qlikolların keyfiyyətini pisləşdirir və qazın şəh nöqtəsinin depressiyasını azaldır.

Qlikolların regenerasiyası zamanı temperatur şəraitindən asılı olaraq müxtəlif tərkibli duzlar istilik mübadiləsi və fazalararası kütlə dəyişdirmə proseslərini pisləşdirir, təzyiq düşküsünü artırır və

nəticədə qazın sürətinin yüksəlməsi hesabına qlikol itkisi yaranır.

3. Mineral duzların qlikol məhlullarının tərkibində duzların qatılığı 0.5–1.0 % təşkil etdikdə qlikollar sistemdən çıxarılmalıdır. Regenerasiya prosesinə məhz minerallaşma dərəcəsi 0.5–1.0 % qatılıqlı qlikol–su məhlulunun verilməsi tövsiyə olunur.

Ədəbiyyat siyahısı

1. *Ципарис И.Н., Добросердов Л.Л., Коган В.Б.* Солевая ректификация. – М.: Химия, 1979, 210 с.
2. *Викторов М.М.* Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. – М.: Химия, 1977, 360 с.
3. *Короткова Е.В. и др.* Вязкость водных растворов ДЭГ-а, засоленных хлористым натрием // Подготовка и переработка газа и газового конденсата, 1981, № 6, с. 1-5.
4. *İsmayilov Q.Q., Ələkbərov Y.Z. və b.* Ekstremal şəraitlərdə qazların yığılması, hazırlanması və nəqli. – Bakı: Elm, 2018, 502 s.

References

1. *Tsiparis I.N., Dobroserdov L.L., Kogan V.B.* Solevaya rektifikatsia. – M.: Khimia, 1979, 210 s.
2. *Viktorov M.M.* Metody vychisleniya phiziko-khimicheskikh velichin i prikladnye raschety. – M.: Khimia, 1977, 360 s.
3. *Korotkova E.V. i dr.* Vyazkost' vodnykh rastvorov DEG-a, zasolennykh khloristym natriem // Podgotovka i pererabotka gaza i gazovogo kondensata, 1981, No 6, s. 1-5.
4. *Ismailov G.G., Alakbarov Y.A. ve b.* Ekstremal sheraitlerde gazlaryn yighylmasy, hazyrlanmasy ve negli. – Baki: Elm, 2018, 502 s.