

ТЕПЛОТЕХНІКА ТА ТЕПЛОЕНЕРГЕТИКА

УДК 622.324.5:548.56:622.691

© Павленко А.М.¹, Кутний Б.А.², Абдуллах Н.М.³

АНАЛІЗ УМОВ УТВОРЕННЯ І ДИСОЦІАЦІЇ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

Розкрито поняття газогідратів, дана їх коротка характеристика, наведено фактори, які впливають на утворення і розкладання гідратів, розглянуто їх поширення, структура та термодинамічні умови, котрі визначають місця утворення газових гідратів у газопроводах. Проаналізовано переваги й недоліки відомих методів видалення газогідратних пробок у трубопроводах, що вказує на подальшу необхідність їх досліджень. Крім негативного впливу на процеси видобутку газу, властивості гідратів дають змогу накреслити такі можливі напрями їх промислового використання: одержання надвисоких тисків у замкнутих об'ємах при розкладанні гідрату; розділення суміші вуглеводнів шляхом послідовного переведення через гідрат окремих компонентів в заданому режимі; одержання холоду за рахунок поглинання тепла при утворенні гідрату; ліквідація відкритого газового фонтану створенням гідратної пробки в стовбурі фонтануючої свердловини; опріснення морської води, яке ґрунтується на властивості гідрату пов'язувати в твердий стан тільки молекули води; очистка стічних вод; зберігання газу в гідратному стані; розсіювання високотемпературних туманів і хмар за допомогою гідратів; закачування у вигляді водогідратної емульсії в продуктивних пластах для збільшення коефіцієнта нафтовіддачі; одержання холоду на УКПГ з метою охолодження газу та ін.

Ключові слова: газові гідрати, трубопровід, метанол, диетиленгліколь, хімічна сполука, критична температура, критичний тиск.

Павленко А.М., Кутний Б.А., Абдуллах Н.М. Анализ условий образования и разложения газовых гидратов. Раскрыто понятие газогидратов, дано их краткое описание, приведены факторы, влияющие на образование и разложение гидратов, рассмотрено их распространение, структура и термодинамические условия, которые определяют места образования газовых гидратов в газопроводах. Проанализированы преимущества и недостатки известных методов удаления газогидратных пробок в трубопроводах, показана необходимость их дальнейших исследований. Кроме негативного влияния на процессы добычи газа, свойства гидратов позволяют наметить следующие возможные направления их промышленного использования: получение сверхвысоких давлений в замкнутых объемах при разложении гидрата; разделение смеси углеводородов путем последовательного перевода через гидрат отдельных компонентов в заданном режиме; получение холода за счет поглощения тепла при разложении гидрата; ликвидация открытого газового фонтана созданием гидратной пробки в стволе фонтанирующей скважины; опреснение морской воды, основанное на свойстве гидрата связывать в твердое состояние только молекулы воды; очистка сточных вод; хранения газа в гидратном состоянии; рассеяние високотемпературных туманов и облаков с помощью гидратов; закачка в виде водогидратной эмульсии в продуктивные пласты для увеличения коэффициента нефтеотдачи; получение холода на УКПГ с целью охлаждения газа и др.

¹ д-р техн. наук, проф., Полтавський національний технічний університет ім. Ю. Кондратюка, am.pavlenko@i.ua

² канд. техн. наук, доцент, Полтавський національний технічний університет ім. Ю. Кондратюка, kutnuba@rambler.ru

³ аспірант, Полтавський національний технічний університет ім. Ю. Кондратюка, nsh_513@mail.ru

Ключевые слова: газовые гидраты, трубопровод, метанол, диэтиленгликоль, химическое соединение, критическая температура, критическое давление.

M.A. Pavlenko, B.A. Kutnuy, N.M. Abdullah. Gas hydrates forming and decomposition conditions analysis. The concept of gas hydrates has been defined; their brief description has been given; factors that affect the formation and decomposition of the hydrates have been reported; their distribution, structure and thermodynamic conditions determining the gas hydrates formation disposition in gas pipelines have been considered. Advantages and disadvantages of the known methods for removing gas hydrate plugs in the pipeline have been analyzed, the necessity of their further studies has been proved. In addition to the negative impact on the process of gas extraction, the hydrates properties make it possible to outline the following possible fields of their industrial use: obtaining ultrahigh pressures in confined spaces at the hydrate decomposition; separating hydrocarbon mixtures by successive transfer of individual components through the hydrate given the mode; obtaining cold due to heat absorption at the hydrate decomposition; elimination of the open gas fountain by means of hydrate plugs in the bore hole of the gushing gasser; seawater desalination, based on the hydrate ability to only bind water molecules into the solid state; wastewater purification; gas storage in the hydrate state; dispersion of high temperature fog and clouds by means of hydrates; water-hydrates emulsion injection into the productive strata to raise the oil recovery factor; obtaining cold in the gas processing to cool the gas, etc.

Keywords: gas hydrates, pipeline, methanol, diethylene glycol, chemical compound, critical temperature, critical pressure.

Постановка проблеми. Гідрати природних газів є особливим поєднанням двох дуже поширених речовин – води і природного газу. Якщо ці речовини вступають у контакт при високому тиску й низькій температурі, то відбувається формування твердої маси, схожої на лід. Величезні обсяги відкладень гідратів є в придонних шарах океанічного дна і в полярних регіонах, де вони знаходяться в термобаричних умовах, що допускають утворення газових гідратів.

Синонімами терміну «гідрати» є газові гідрати, метанові гідрати або клатрати (від грецького «каркас»). Основний структурний елемент гідратів – кристалічна решітка з молекул води, всередині якої розміщена молекула газу. Структура гідратів подібна до структури льоду, але відрізняється від останньої тим, що молекули газу розташовані всередині кристалічних осередків, а не між ними. Зовні гідрати схожі на лід, хоча побачити їх можна не часто. Вони й поведуться зовсім не так, як лід. Якщо піднести до них сірник, вони спалахують.

Коли традиційні запаси вуглеводнів не зможуть забезпечувати енергією зростаючу економіку і населення, тоді їх місце зможуть зайняти так звані нетрадиційні запаси вуглеводнів у вигляді газових гідратів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Усі дослідження гідратів газів, виконані протягом 120 років (аж до початку тридцятих років ХХ ст.), носили суто академічний характер. Гідрати газів не використовувалися в промисловості, вони не заважали технологічним процесам того часу і не знаходили практичного застосування. У тридцятих роках бурхливий розвиток газовидобувної промисловості поставив перед дослідниками завдання серйозного вивчення гідратів газів, у першу чергу з метою розроблення методів попередження їх утворення і скупчення в трубопроводах та апаратах при видобутку і транспорті газу.

Період прикладного вивчення гідратів газів тривав понад 20 років. За цей час були розроблені практично всі відомі методи боротьби з гідратами. Протягом останніх десятиліть ведуться дослідження деяких властивостей гідратів газів із залученням сучасних інструментальних методів, розвиваються серйозні теоретичні дослідження, в результаті яких не тільки вдосконалюються методи боротьби з гідратами, а й розробляються способи їх практичного використання в різних технологічних процесах.

Особливе місце у вивченні гідратів займають дослідження, пов'язані з відкриттям газогідратних покладів в осадовому шарі земної кори, котрі зроблені групою вчених: В.Г. Васильєвим, Ю.Ф. Макогоном, Ф.А. Требінсьє, А.А. Трофимуком і Н.В. Черським [1, 2].

У вивчення проблеми гідратів газів значний внесок зробили радянські вчені, серед яких можна назвати Б.А. Нікітіна, І.Н. Стрижова, І.Б. Ходанович, М.Х. Шахназарова, Г.А. Саркись-

янц, П.А. Теснера, Ф.А. Требінє, Ю.П. Коротаєва, Н.В. Черського, Ф.К. Андрюшенка, В.А. Хорошилова, С.Ш. Бика, В.І. Фоміну, В.П. Царева, В.П. Васильченка, В.І. Шагайденка, А.М. Кулієва, Р.М. Мусаєва, А. Джавадова, А. Алієва та інших [3, 4].

Виділення не розв'язаних раніше частин загальної проблеми. З метою розробки ефективних технологій транспортування і зберігання газу в газогідратному стані необхідно створення наукових основ управління процесу утворення і розкладання газогідратів. При цьому важливим є розуміння механізмів розкладання газогідратів, що дозволяє розробляти технології консервації газогідратів, пропонувати нові методики дослідження фазових рівноваг та ін. В якості першого кроку доцільно проаналізувати термодинамічні умови появи метастабільних водних фаз при розкладанні гідратів і зіставити їх з наявними експериментальними даними.

Такий підхід дозволяє конкретизувати напрямки подальших досліджень кінетики розкладу гідратів (включаючи і ефект самоконсервації) з урахуванням можливих практичних застосувань.

Формулювання цілей статті. Метою роботи є аналіз особливостей утворення гідратів та боротьба з ними як у свердловинах, так і в трубопроводах.

Виклад основного матеріалу. Молекули газу пов'язані з каркасом води Ван-дер-Ваальсовими зв'язками. У загальному вигляді склад газових гідратів описується формулою $M \cdot n \cdot H_2O$, де M – молекула газу-гідратоутворювача, n – число молекул води, що припадають на одну включену молекулу газу, причому n – змінне число, залежне від типу гідратоутворювача, тиску і температури.

Порожнини, комбінуючись між собою, утворюють суцільну структуру різних типів, рис. 1. За прийнятою класифікацією вони називаються КС, ТС, ГС – відповідно, кубічна, тетрагональна і гексагональна структури. У природі найбільш часто зустрічаються гідрати типів КС-I, КС-II, у той час як інші є метастабільними.

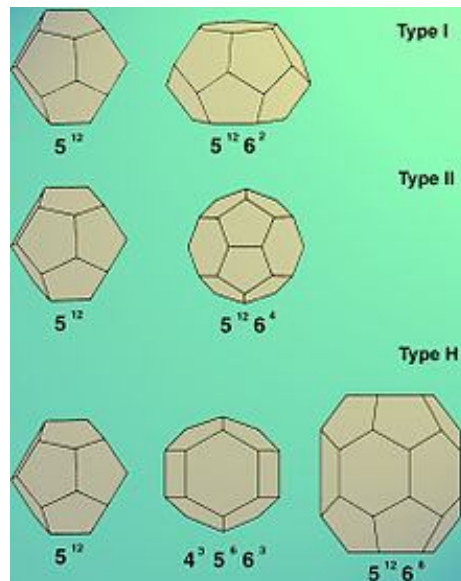


Рис. 1 – Кристалічні модифікації газових гідратів

Молекули гідратоутворювачів у порожнинах між вузлами асоційованих молекул води гідратної решітки утримуються за допомогою сил притягання Ван-дер-Ваальса. З'єднання гідратів можуть утворюватися у вигляді двох структур, порожнини яких заповнені молекулами гідратоутворювача частково або повністю (рис. 2).

Нормальна експлуатація магістрального газопроводу може бути забезпечена при якісному осушуванні природного газу на промислових пунктах підготовки. Наявність вологи в газі при неякісному її видаленні часто є причиною утворення газових гідратів.

На практиці умови утворення гідратів визначають за допомогою рівноважних графіків або розрахунковим шляхом – за константою рівноваги і графоаналітичним методом за рівнянням Баррера-Стюарта.

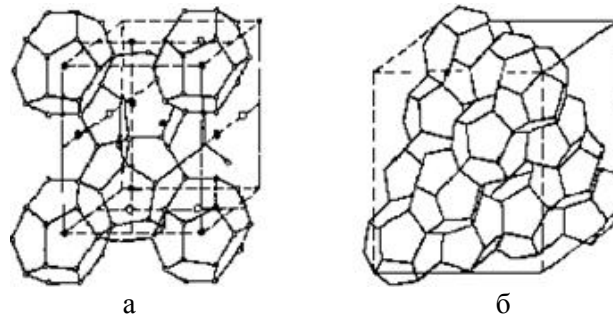


Рис. 2 – Структура утворення гідратів природних газів: а) – виду I; б) – виду II

Чим вища густина газу, тим нижчим є тиск гідратоутворення. «Важкі» компоненти природного газу, такі як пропан, бутан, вступають у реакцію гідратоутворення при температурах 0...+4°C та надлишковому тиску 0,3 МПа. Наявність «зародкових» кристалів сприяє утворенню гідратів метану.

Утворення газових гідратів – це процес одночасної фіксації вільних молекул газу-гідратоутворювача і води. На рисунку 3 схематично показано утворення впорядкованої газогідратної структури з вільних молекул газу й води, отримане інноваційним методом моделювання молекулярної динаміки, що дозволяє виконувати дослідження структури і властивостей молекул обчислювальними методами з наступною візуалізацією результатів і забезпечувати їх тривимірне уявлення за заданих умов.

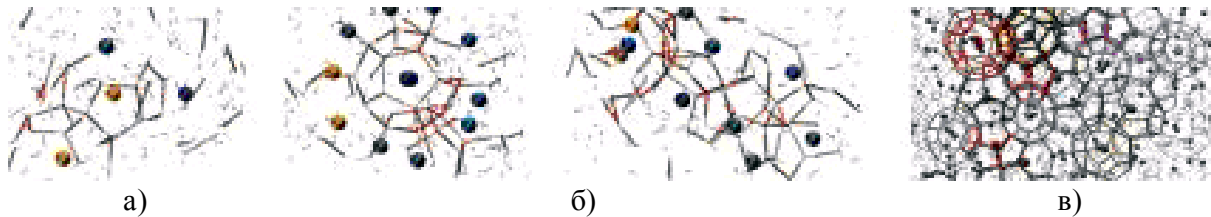


Рис. 3 – Схема багатоетапного процесу утворення газового гідрату: а) – вільний газ і вода; б) – перехідний стан; в) – гідрат

Утворення гідратної структури супроводжується коливанням внутрішньої енергії системи, при цьому між станами, в яких газ і вода знаходяться у вільній та пов'язаній формах, спостерігається енергетичний бар'єр, що відповідає перехідному стану; проте в цілому процес утворення газових гідратів є екзотермічним. Газові гідрати утворюються при низькій температурі та високому тиску за умови достатньої кількості гідратоутворюючого газу і води, рис. 4. При утворенні гідратної структури питомий об'єм газу різко знижується, відбувається його стиснення від зовнішнього тиску гідратоутворювача до тиску газу в гідратному стані.

Багато робіт як в Україні [3, 4], так і за кордоном [5], присвячено створенню методики визначення рівноважних умов утворення та розкладання простих і складних газових гідратів, які враховують тип гідрату та їх нестехіометричність. Для побудови термодинамічної моделі процес гідратоутворення може бути представлений у два етапи. На першому етапі з чистої води формується незаповнена гідратна решітка; другий етап полягає в її заповненні.

Умови утворення гідратів природних газів за константою рівноваги визначають за формулою:

$$r = \frac{y}{K},$$

де r , y – молярна частка компонента, відповідно, в складі гідрату і газової фази; K – константа рівноваги.

Гідрати утворюються в таких місцях:

– на штуцерах, безпосередньо після редукування газу при тиску приблизно 6,5 МПа і температурі, нижчій ніж +17°C;

- в об’язці, до сепараторів (при інтенсивній тепловіддачі від газового потоку до ґрунту);
- у сепараторах (швидкість потоку на вхідних патрубках циклонних сепараторів досягає 120 м/с);
- у шлейфах-газопроводах, що включають свердловини до промислового газозбірного колектора;
- у промисловому газозбірному колекторі в місцях різкої зміни швидкості газового потоку;
- на кінцевих лінійних кранах.

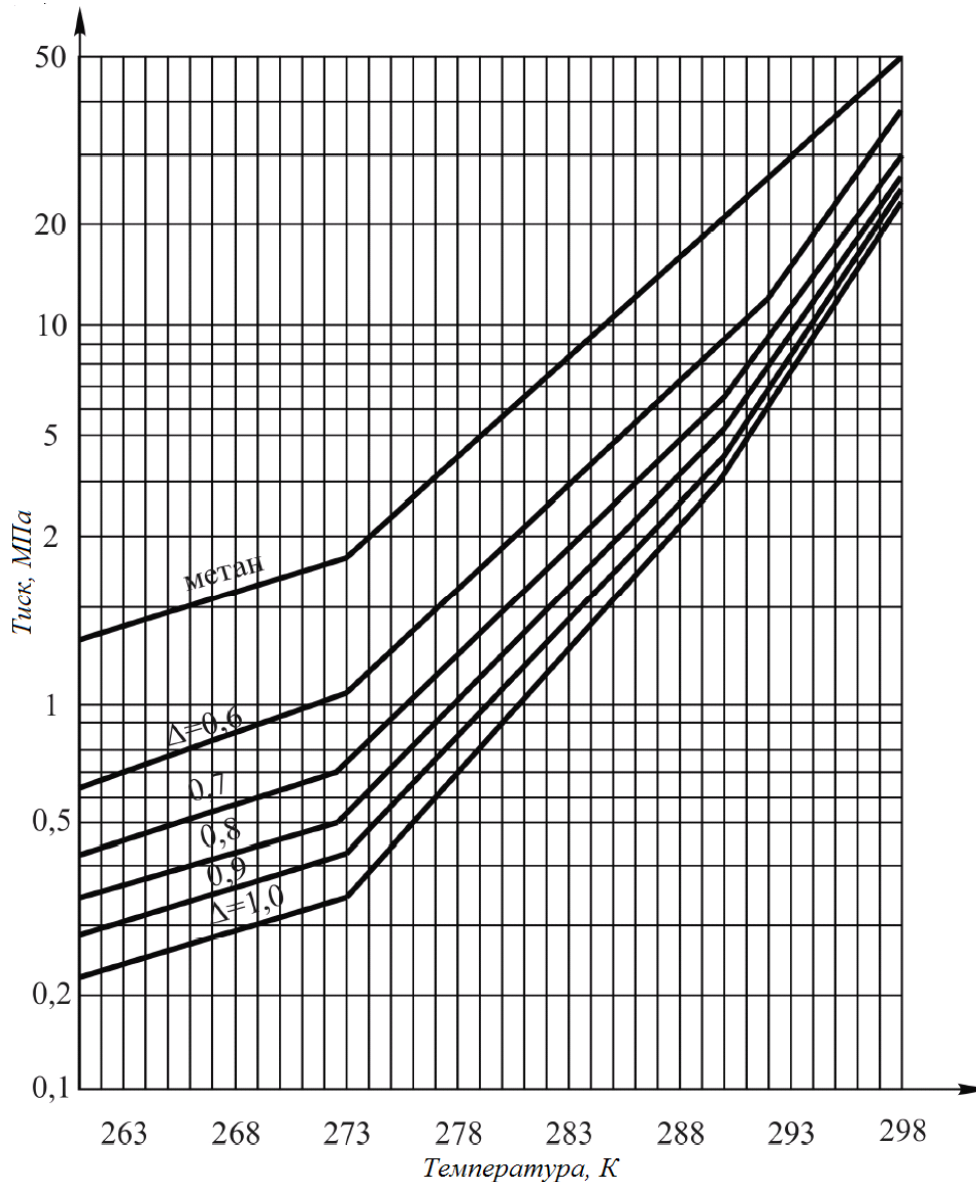


Рис. 4 – Утворення гідратів природних газів залежно від тиску та температури

Основним способом запобігання утворенню газогідратних пробок є осушення газу, рис. 5. Глибоке очищення природного газу від водяного пару потребує дорогого обладнання і має високу вартість.

Спосіб осушення природного газу, що включає його сепарацію від краплинної вологи, осушування газу шляхом абсорбції вологи концентрованим водним розчином гліколю, регенерацію насиченого гліколю шляхом відпарювання вологи з нього і конденсацію випареної вологи.

Основним недоліком такого способу є засмічення абсорбенту солями, що містяться в крапельній волозі, яка частково виноситься після первинної сепарації на стадію остаточного осушення.

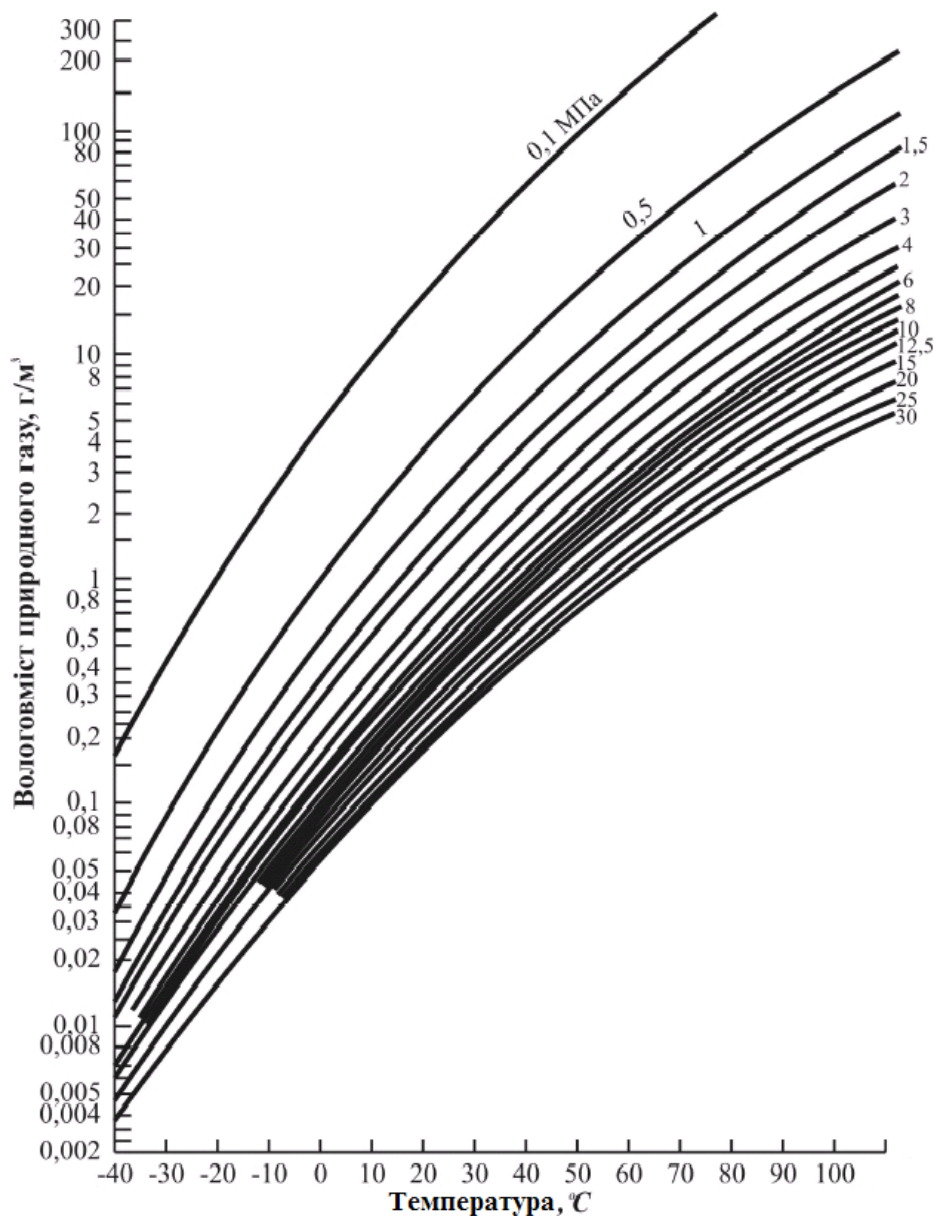


Рис. 5 – Рівноважний вміст парів води в системі «природний газ – вода»

Спосіб осушення природного газу абсорбційним методом виконується з використанням як абсорбенту розчинів сірчаної кислоти, тобто включає безпосередній контакт осушуваного газу і сірчаної кислоти [6].

Цей спосіб відрізняється настільки істотними недоліками, що не знайшов практичного застосування для цілей осушення природного газу і використовується лише в лабораторних умовах. Його недоліки полягають у наступному. Якщо не складає труднощів підібрати необхідну для глибокого зневоднення природного газу концентрацію сірчаної кислоти, то практично неможливо реалізувати процес з підтримкою цього складу в ході процесу. При цьому залежність парціального тиску парів води над кислотою від її концентрації настільки значна, що відчутне зниження концентрації кислоти в ході процесу неприпустимо, оскільки не будуть витримані вимоги до вмісту парів води в природному газі. Регенерація кислоти пов'язана з її упарюванням, це процес досить складний, дорогий і вимагає особливих прийомів для дотримання вимог до екологічного стану виробництва.

На практиці широко застосовують спосіб осушення газу за рахунок його охолодження, рис. 6. Установка працює таким чином: газ від свердловини, якщо його температура недостатньо висока, надходить у підігрівач 1, а потім у змійовик 5, розташований у нижній частині се-

паратора 4. Із змійовика газ надходить у теплообмінник 8 і, охолодившись у ньому до температури на 2-3 К вище температури гідроутворення, надходить до сепаратора-водовідділювача 10, а потім у штуцерах 2 проходить дроселювання газу до тиску, який дорівнює тиску в магістральному газопроводі. При дроселюванні в штуцері з газу випадають водяний і вуглеводневий конденсати й утворюються гідрати. Осілі гідрати в сепараторі занурюються під рівень конденсату, який підігрівается гарячим газом, що проходить змійовиком 5 для руйнування гідратів.

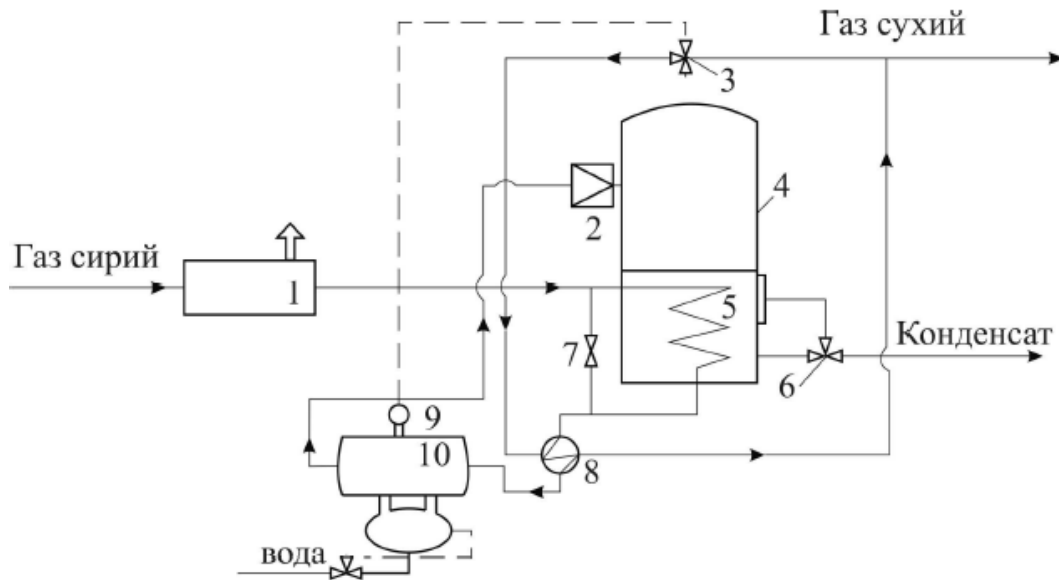


Рис. 6 – Принципова схема осушення газу охолодженням із утворенням гідратів у сепараторі

Холодний газ із сепаратора через триходовий кран 3 спрямовується в міжтрубний простір теплообмінника 8, а звідти – у збірний колектор сухого газу. Температура газу перед штуцером підтримується на заданому рівні терморегулятором 9. Якщо температура газу перед НТС висока, то нагрівач 1 не ставиться, а температура конденсату, який нагрівається змійовиком 5, регулюється перепуском теплого газу за допомогою байпасу 7. Газ осушують також на установках низькотемпературної сепарації. Вузол осушення газу працює таким чином: газ із промислів подається під тиском 0,11 МПа і стискається в поршневому компресорі до тиску 4,5 МПа. У міжступінчатих холодильниках газ охолоджується до температури 308-313 К, де виділяється вода. Для запобігання утворення гідратів у теплообмінники й охолоджувач форсунками вприскується 75-80%-ний розчин ДЕГ.

Відомо декілька способів руйнування газогідратних пробок. Одним з найпростіших є метод зниження тиску. Сутність його полягає в порушенні рівноважного стану гідратів, у результаті чого відбувається їх розкладання. Тиск знижують трьома способами:

- відключають ділянку газопроводу, де утворилася пробка, і з двох сторін через «свічки» випускають газ;
- перекривають лінійний кран з одного боку та випускають в атмосферу газ, який зібрався між пробкою й одним з перекритих кранів;
- відключають ділянку газопроводу з обох боків від пробки і випускають в атмосферу газ, що сконцентрувався між пробкою й одним з перекритих кранів.

Недоліками цього методу є значна тривалість процесу та випускання газу в атмосферу, що негативно впливає на навколишнє середовище, тому потрібно розробити альтернативний спосіб, який не має негативного екологічного аспекту [7].

Другим поширеним способом видалення газогідратних пробок є застосування метанолу. Метанол разом з парами води, що насичує газ, утворює спиртоводневі розчини, температура замерзання яких значно нижче нуля.

Оскільки кількість водяної пари, яка міститься в газі, при цьому зменшується, точка роси знижується (рис. 7), то небезпека випадання гідратів стає значно меншою.

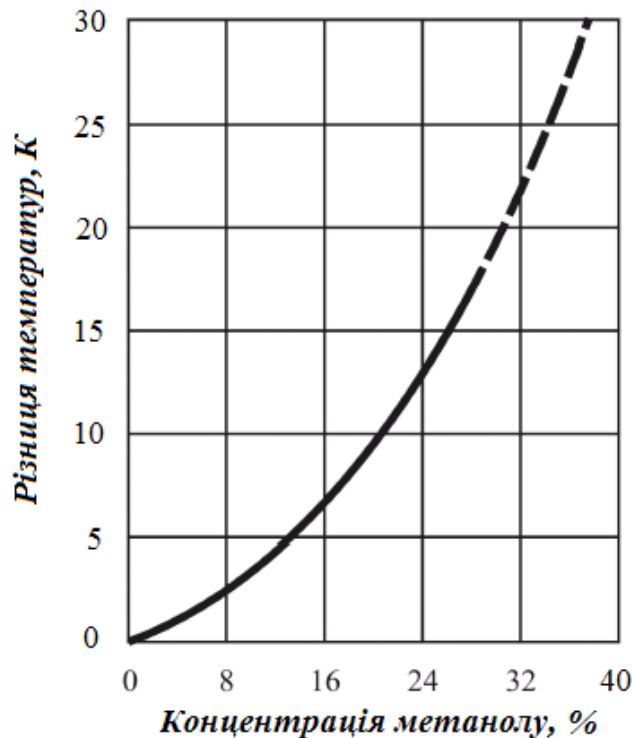


Рис. 7 – Графік для визначення вмісту метанолу у воді

Однак слід ураховувати, що метанол розчиняється у воді. Якщо у свердловині вона є, метанол розчиняється в ній цілком і стає вже менш ефективним.

Переваги:

- відносно низька вартість;
- широко розвинена промислова база;
- виробництво метанолу може бути розгорнуто безпосередньо в місцях споживання;
- відпадає необхідність у блоці приготування реагенту;
- найвища серед відомих інгібіторів антигідратна активність, що зберігається навіть при низьких температурах;
- дуже низька температура замерзання концентрованих розчинів метанолу і виключно мала їх в'язкість навіть при температурах, нижчих за -50°C ;
- порівняно мала розчинність метанолу в нестабільному конденсаті (особливо при контакті нестабільного газового конденсату з відпрацьованим (насиченим) водним розчином метанолу, концентрацією меншою ніж 50 мас.%);
- некорозійний метанол та його водні розчин;
- наявність досить простих технологічних схем регенерації відпрацьованих розчинів.

Висока ефективність реагенту не тільки для попередження гідратоутворення, а й при ліквідації виникаючих при порушеннях технологічного режиму несущільних гідратних пробок у промислових комунікаціях (свердловинах, шлейфах, колекторах, АПО, теплообмінному обладнанні).

Недоліки:

- дуже висока токсичність (як при дії парів, так і при попаданні на шкірні покриви й усередину організму);
- висока пожежна небезпека;
- можливість випадання солей при змішуванні із сильно мінералізованою пластовою водою і, як наслідок, солевідкладення в промислових комунікаціях;
- ефект прискореного зростання кристалогідратів за наявності розведених водних розчинів метанолу з недостатньою концентрацією для попередження гідратів;
- висока пружність парів метанолу (нормальна температура кипіння $\sim 65^{\circ}\text{C}$), пов'язана із цим його дуже висока розчинність у стиснутому природному газі й відповідно підвищена питома витрата метанолу.

Висновки

Газові гідрати є єдиним нерозробленим джерелом природного газу на Землі, який може скласти реальну конкуренцію традиційним родовищам. Значні потенційні ресурси газу в гідратних покладах надовго забезпечать людство високоякісною енергетичною сировиною.

Розгляд існуючих способів розкладання газових гідратів у газопроводах (видалення газогідратних пробок) показує наявність значних проблем технічного й екологічного планів і необхідність дослідження та розроблення більш екологічно чистих методів видалення газогідратних пробок з розподільних газопроводів газотранспортних систем.

Список використаних джерел:

1. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов / Ю.Ф. Макогон. – М. : Недра, 1974. – 208 с.
2. Геология и геохимия нефти и газа : учебник / О.К. Баженова [и др.]; под ред. Б.А. Соколова. – М. : МГУ: Академия, 2004. – 415 с.
3. Дегтярёв Б.В. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в районах Севера : практическое руководство / Б.В. Дегтярёв, Г.С. Лутошкин, Э.Б. Бухгалтер. – М. : Недра, 1969. – 120 с.
4. Ширяев Е.В. Методы борьбы с гидратообразованием и выбор ингибитора гидратообразования при обустройстве газового месторождения «Каменномысское море» / Е.В. Ширяев // Молодой ученый. – 2015. – № 17 (97). – С. 323-326.
5. Collett T.S. Hydrates Contain Vast Store of World Gas Resources / T.S. Collett, V.A. Kuuskraa // Oil and Gas Journal. – 1998. – Vol. 96, iss. 19. – С. 90-95.
6. Словарь по геологии нефти и газа. / Редкол. : К.А. Черников (отв. ред.-сост.) [и др.]. – Л. : Недра : Ленингр. отд-ние, 1988. – 678 с.
7. Трофимчук А.А. Гидраты – новый источник углеводородов / А.А.Трофимчук, Н.В. Черский, В.П. Царев // Природа. – 1979. – № 1. – С. 83-88.

References:

1. Makogon Y.F. *Gidraty prirodnykh gazov* [Hydrates of natural gases]. Moscow, Nedra Publ., 1974. 208 p. (Rus.)
2. Bazhenova O.K., Burlin Yu.K., Sokolov B.A., Khain, V.Ye. *Geologiya i geokhimiya nefiti i gaza: uchebnyk* [Geology and geochemistry of oil and gas: textbook]. Moscow, MSU Akademiya Publ., 2004. 415 p. (Rus.)
3. Degtyarev B.V., Lutoshkin G.S., Bukhgalter E.B. *Bor'ba s gidratami pri ekspluatatsii gazovykh skvazhin v raionakh Severa (prakticheskoe rukovodstvo)* [Control of hydrates in the operation of gas wells in the North (a practical guide)]. Moscow, Nedra Publ., 1969. 120 p. (Rus.)
4. Shiryayev E.V. *Metody bor'by s gidratoobrazovaniem i vybor ingibitora gidratoobrazovaniia pri obustroistve gazovogo mestorozhdeniia «Kamennomys'skoe more»* [Methods of dealing with hydrate formation and the choice of inhibitor of hydrate formation in the regeneration gas field «kamennomys'skoe sea»], *Molodoi uchenyi – Young Scientist*, no. 17, pp. 323-326. (Rus.)
5. Collett T.S., Kuuskraa V.A. Hydrates Contain Vast Store of World Gas Resources. *Oil and Gas Journal*, 1998, pp. 90-95. (Eng.)
6. Chernikov K.A. *Slovar' po geologii nefiti i gaza* [Dictionary on Geology of oil and gas]. Leningrad, Nedra Publ., 1988. 678 p. (Rus.)
7. Trofimchuk A.A., Chersky N.In., Tsarev U.P. Gidraty – novyi istochnik uglevodorodov [Gas Hydrates – new source of hydrocarbons]. *Priroda – Nature*, 1979, no. 1, pp. 83-88. (Rus.)

Рецензент: М.Л. Зоценко
д-р техн.наук, проф., ПолтНТУ

Стаття надійшла 22.04.2017