

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И ДИССОЦИАЦИИ ГИДРАТОВ

УДК 622.279.72:548.562

Е.П. Запорожец, Кубанский государственный технологический университет
(Краснодар, РФ)

Н.А. Шостак, Кубанский государственный технологический университет
(Краснодар, РФ)

В.В. Ключко, ПАО «Газпром» (Москва, РФ)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60108.

В газовой промышленности техногенные гидраты в основном являются негативным фактором. Гидратообразование в призабойной зоне, стволах скважин осложняет добычу углеводородов, уменьшая дебиты. В системах сбора газа гидраты при определенных термобарических условиях отлагаются на стенках трубопроводов и повышают их гидравлические сопротивления, тем самым увеличивая энергетические затраты. Присутствие гидратов в потоках извлекаемого из недр флюида повышает износ сборных коллекторов, уменьшая их ресурс. В системах промысловой подготовки углеводородов (в теплообменном оборудовании, сепараторах, дросселирующих устройствах, эжекторах) гидратоотложение ухудшает технологические процессы. Образование гидратов в машинах и агрегатах (компрессорных, детандерных) систем сбора и подготовки приводит к авариям. В магистральном газопроводе их отложение уменьшает эффективность его работы.

Для решения проблем, связанных с предотвращением и ликвидацией техногенных гидратов, необходимо уметь определять основные параметры их образования и диссоциации. Настоящая статья посвящена исследованиям процессов образования и диссоциации гидратов. Исследования выполнялись с использованием физико-математических моделей, опубликованных в работах [1–4], с помощью которых возможно рассчитывать основные параметры образования и диссоциации гидратов в широком диапазоне термобарических условий. Рассмотрены наиболее распространенные условия образования и диссоциации гидратов при разработке и эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ГАЗ, ГИДРАТ, ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ, ИЗОЭНТАЛЬПИЙНОЕ РАСШИРЕНИЕ ГАЗА, ИЗОЭНТРОПИЙНОЕ РАСШИРЕНИЕ ГАЗА, ЛИКВИДАЦИЯ ГИДРАТОВ, ОТЛОЖЕНИЯ, ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, ОТВОД ТЕПЛА, ТЕПЛОПЕРЕДАЧА.

1. ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТОВ

1.1. Образование гидратов при непосредственном контакте газа и воды

Непосредственный контакт газа и воды наблюдается, например, в призабойной зоне и стволах скважин, сборных коллекторах, в конденсационных теплообменных аппаратах, в реакторах получения гидратов в лабораторных и промышленных условиях.

Скорость образования гидратов, моль/с, при непосредственном контакте в системах «газ – вода (жидкость, лед)» определяется по формуле, которая имеет вид (1):

$$W_{\text{обр}1,2,II} = \frac{Kf(T_{\text{равн}} - T_x)}{\Delta H_{1,2,II}}, \quad (1)$$

где K – коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·град); f – площадь контакта газа с водой или льдом, м²; $T_{\text{равн}}$, T_x – температуры равновесная гидрата и хладагента, К;

$\Delta H_{1,2,II}$ – удельная теплота, выделяемая в процессе образования гидратов структур КС-I и КС-II в системах «газ – жидкая вода» и «газ – лед», кДж/моль.

Как видно из этой формулы, скорость образования гидратов напрямую зависит от площади контакта газа с водой или льдом f . Рост гидрата интенсифицируется с ее увеличением. Увеличение площади межфазного контакта достигается турбулизацией контактирующих фаз, их перемешиванием, диспергированием, воздействием вибрации и пр.

Этот эффект наблюдается в выполненных экспериментах [5, 6] по получению гидратов в реакторах, оборудованных

Zaporozhets E.P., Kuban State Technological University (Krasnodar, RF)

Shostak N.A., Kuban State Technological University (Krasnodar, RF)

Klyuyko V.V., Gazprom PJSC (Moscow, RF)

The work is carried out with the support of Russian Foundation for Basic Research № 16-38-60108.

Research of processes of formation and dissociation of hydrates

Technogenic hydrates are mostly a negative factor in the gas industry. Hydrate formation in the wellbore area, wellbore complicates the extraction of hydrocarbons, reducing flow rates. In collecting gas hydrate under certain temperature and pressure conditions are deposited on walls of pipelines and increase their hydraulic resistance, thus increasing energy costs. The presence of hydrates in streams extracted from the bowels of the fluid increases the wear on the collectors, reducing their resource. In the systems of field treatment of hydrocarbons (in the heat exchangers, separators, throttle devices, ejectors) hydration affect the technological processes. The formation of hydrates in machinery and equipment (compressor, expander) collection systems and training leads to accidents. In the gas pipelines their deposition reduces the efficiency.

To solve problems related to prevention and elimination of technogenic hydrates, it is necessary to be able to define the basic parameters of their formation and dissociation. This article is devoted to research of processes of formation and dissociation of hydrates. The study was performed using physical and mathematical models published in works [1–4], from which it is possible to calculate the main parameters of formation and dissociation of hydrates in a wide range of thermobaric conditions. The most widespread conditions of formation and dissociation of hydrates in the development and exploitation of gas and condensate fields.

KEYWORDS: GAS HYDRATE, HYDRATE, ISENTHALPIC EXPANSION OF THE GAS, ISENTROPIC EXPANSION OF THE GAS, THE ELIMINATION OF HYDRATE DEPOSITS, PREVENTING HYDRATE FORMATION, HEAT EXTRACTION, HEAT TRANSFER.

механическими и магнитными мешалками. Эксперимент, описанный в работе [6], проводился при постоянной скорости вращения мешалки (500 об/мин) в переменных термобарических условиях (T от 274,9 до 282,3 К; P от 0,4 до 2,6 МПа). Эксперимент, описанный в работе [5], проводился при переменных скоростях вращения мешалки (от 0 до 600 об/мин) с постоянными термобарическими условиями. В обоих экспериментах наблюдалась интенсификация роста гидратов (рис. 1, 2). Площадь поверхности увеличивается примерно в 1,67 раз с изменением числа оборотов до 600 об/мин.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости скорости образования гидратов этана в реакторе с постоянной частотой вращения мешалки [6].

За счет перемешивания осуществляется интенсивный отвод теплоты от формирующихся гидратов [7]. В подобных условиях коэффициент теплопередачи между контактирующими фазами изменяется от 6÷8 Вт/(м²·град) при конвективном теплообмене в стационарных условиях до 14÷20 Вт/(м²·град) при вынужденном движении [8], т. е. коэф-

фициент теплопередачи изменяется в ≈2,0÷2,5 раза.

Подставив в уравнение (1) величины изменения площади межфазного контакта – 1,67 и изменение величины среднего коэффициента теплопередачи 2,25 при

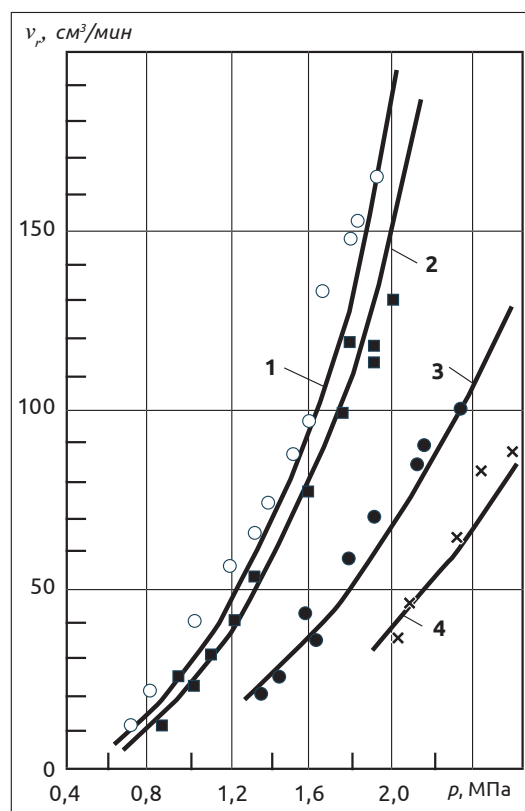
$$\frac{(T_{\text{равн}} - T_x)}{\Delta H_{1,2,II}} = \text{const},$$

получим увеличение скорости гидратообразования в 3,75 раза, что хорошо согласуется с данными эксперимента (см. рис. 2, кривая 2).

Изменением площади межфазного контакта и величины коэффициента теплопередачи можно объяснить повышение скорости образования гидратов при интенсивном встряхивании системы «газ – лед» с металлическими шариками в эксперименте, описанном в работе [9]. При интенсивном встряхивании разрушается гидратная корка на поверхности кристалликов льда и

заметно улучшаются условия тепло- и массопередачи.

Для примера на рис. 3 приведены графические зависимости



T, K : 1 – 274,9; 2 – 275,9; 3 – 279,9; 4 – 282,3

Рис. 1. Зависимости экспериментальных при 500 об/мин (точки) и расчетных (кривые) скоростей гидратообразования этана от давления и температуры

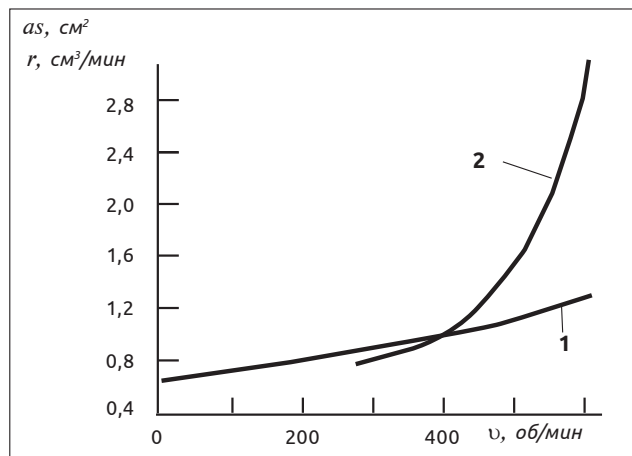


Рис. 2. Зависимости площади поверхности контакта «газ – вода» и скорости гидратообразования от скорости перемешивания: 1 – зависимость площади поверхности контакта «газ – вода» aS от интенсивности перемешивания v ; 2 – зависимость скорости гидратообразования r от интенсивности перемешивания

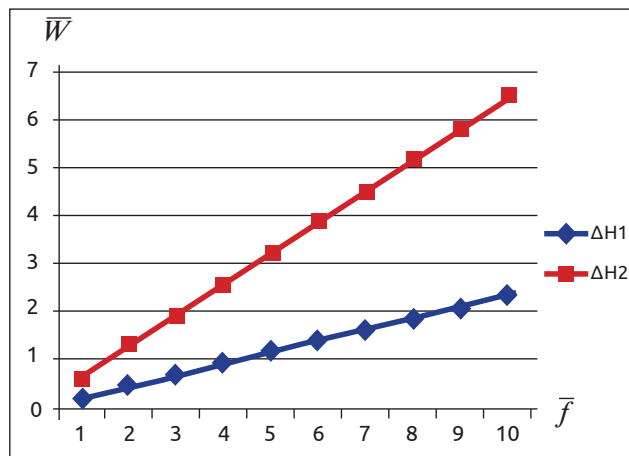


Рис. 3. Зависимости изменения относительной скорости роста гидрата метана от изменения относительной площади контакта: \bar{W} – относительная скорость роста гидрата; \bar{f} – относительная площадь контакта; $\Delta H1$ – теплота образования гидрата из воды; $\Delta H2$ – теплота образования гидрата из льда

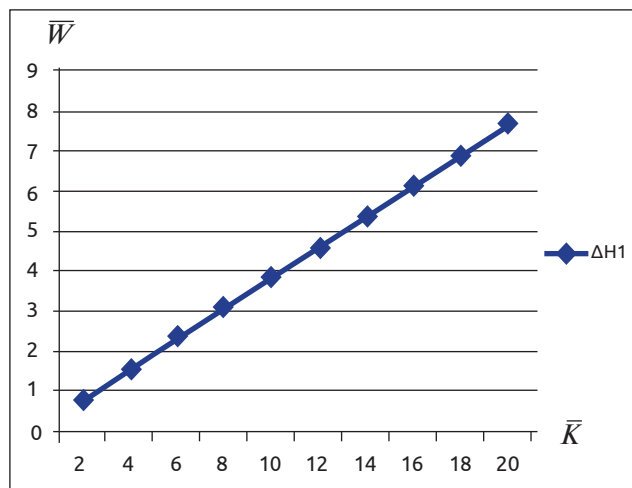


Рис. 4. Зависимость увеличения относительной скорости роста гидрата метана от относительной величины коэффициента теплопередачи при непосредственном контакте в системах «газ – вода (жидкость, лед)»: \bar{W} – относительная скорость роста гидрата; \bar{K} – относительная величина коэффициента теплопередачи; $\Delta H1$ – теплота образования гидрата из воды

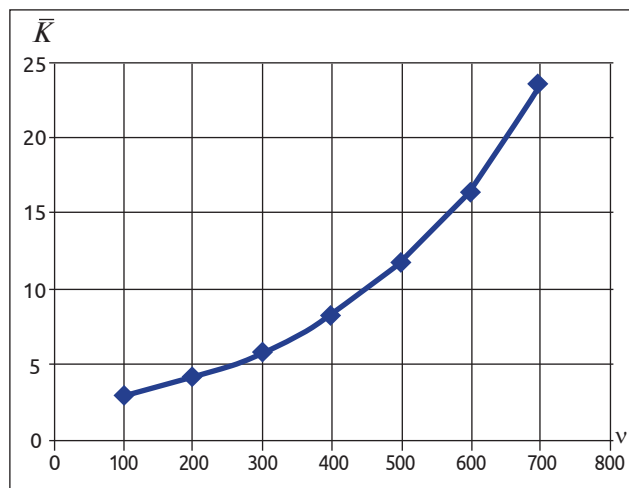


Рис. 5. Зависимость величин относительного коэффициента теплопередачи от числа оборотов мешалки: \bar{K} – относительная величина коэффициента теплопередачи; v – число оборотов мешалки

сти изменения относительной скорости роста гидрата метана $\bar{W} = \frac{W_i}{W_0}$ ($W_0 = 0,0005$ моль/с) от изменения относительной площади контакта $\bar{f} = \frac{f_i}{f_0}$ ($f_0 = 1$ м²) при степени переохлаждения $\Delta T = T_{\text{равн}} - T_x = 3$ К в стационарных условиях, для которых коэффициент теплопередачи принят равным 2 Вт/(м²·град). Из рис. 3 видно, что, во-первых, скорость образования гидрата из льда выше, чем из воды, во-вторых, скорость возрастает прямолинейно с увеличением \bar{f} .

На рис. 4 показана графическая зависимость увеличения относительной скорости роста гидрата метана от относительной величины коэффициента теплопередачи при непосредственном контакте в системах «газ – вода».

Учитывая, что коэффициент теплопередачи зависит от интенсивности перемешивания контактирующих фаз, построен график (рис. 4) зависимости увеличения относительной скорости роста гидрата метана

$$\bar{W} = \frac{W_i}{W_0} \quad (W_0 = 0,00015 \text{ моль/с})$$

от относительной величины коэффициента теплопередачи

$$\bar{K} = \frac{K_i}{K_0} \quad (K_0 = 1 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{град)}).$$

Сравнение экспериментальных данных, приведенных в работе [5] и отраженных на графике 2, рис. 2, и графике на рис. 4, показывает, что величину коэффициента теплопередачи можно сопоставлять с числом оборотов мешалки. Зависимость величин

Таблица 1. Скорость роста пленки кристаллизации гидратов при постоянном переохлаждении $\Delta T = 3 \text{ K}$

Система	Положение пленки	Источник данных	Скорость роста пленки кристаллизации гидратов, мкм/с
Вода – метан	Межфазная поверхность «вода – газ»	[13]	60–200 (в зависимости от давления)
Вода – метан	Межфазная поверхность «вода – газ»	[14]	90
Вода – этан	Межфазная поверхность «вода – газ»	[13]	90–180 (в зависимости от давления)
Вода – CO_2	Межфазная поверхность «вода – газ» (жидкий CO_2)	[18]	$2,0 (3,0) \cdot 10^3$

относительного коэффициента теплопередачи \bar{K} от числа оборотов мешалки представлена на рис. 3.

На основе графика (рис. 5) получено аналитическое выражение (2) для коэффициента теплопередачи:

$$K = 2,1 e^{0,0034 \cdot v}, \quad (2)$$

где v – число оборотов мешалки.

Необходимо отметить, что перемешивание гидратообразующей системы ухудшает свойства ингибиторов [11–12].

В целях уменьшения скорости образования гидратов согласно уравнению (1) необходимо уменьшать площадь контакта газа с жидкостью и подбирать такие гидрогазодинамические условия, при которых коэффициент теплопередачи будет минимален.

Минимальные коэффициенты теплопередачи наблюдаются при статических условиях, когда гидратообразующая система неподвижна. Поэтому в статических условиях наблюдаются малые скорости гидратообразования, например при давлении 5,0 МПа и температуре 7 °C 100 мл газа превращаются в гидрат за 2,6 ч; при той же температуре и давлении 7,0 МПа – за 1 ч; при температуре –2 °C и давлении 7,0 МПа – за 0,5 ч [5].

На скорость роста гидратов влияет разность температур

($T_{\text{равн}} - T_x$). Чем больше эта величина, тем выше скорость образования гидратов. В работах [13, 14] приводятся значения порядка 0,05–0,7 мм/с (в статических условиях) в зависимости от величины переохлаждения. После перекрытия всей свободной поверхности «вода – газ» гидратной пленкой толщиной 5–10 мкм [15, 16] (т. е. образовавшимся гидратом) коэффициент теплопередачи резко уменьшается, и поэтому скорость роста гидратов замедляется и составляет примерно $(0,28–0,83) \cdot 10^{-3}$ мм/с [13]. Уменьшение скорости можно объяснить тем, что вода, контактирующая с газом над пленкой гидрата, поступает снизу за счет капиллярных сил сквозь гидратную пленку медленно. По мере роста пленки скорость образования гидрата экспоненциально уменьшается практически до нуля. К моменту окончания гидратообразования толщина пленки увеличивается до 50–150 мкм.

Для газов, растворимых в воде (например, CO_2), предельная толщина гидратной пленки, образующейся на межфазной поверхности «гидратообразователь – вода», имеет значение около 800 мкм [17]. Скорости роста пленки кристаллизации гидратов метана [13, 14], этана [13], диоксида углерода [18] на межфазной поверхности «чи-

стая вода – газ» при переохлаждении $\Delta T = 3 \text{ K}$ приведены в табл. 1.

Разность в какой-то мере характеризует процесс отвода тепла. В зависимости от скорости отвода тепла от гидратообразующей системы увеличивается или уменьшается время образования гидрата.

На практике это происходит:

- при отводе тепла от газожидкостной системы через стенку;
- изоэнтальпийном расширении (эффект Джоуля – Томпсона) газа, содержащего воду в парообразном и капельном состоянии;
- изоэнтропийном (адиабатическом) расширении газа, содержащего воду в парообразном и капельном состоянии.

1.2. Образование гидратов при отводе от них тепла через стенку

Процесс образования гидратов при отводе от них тепла через стенку происходит в стволах скважин, в интервалах многолетнемерзлых пород, в трубопроводах, охлаждающихся внешней средой, теплообменном и сепарационном оборудовании систем сбора и подготовки углеводородов.

Уравнение для времени образования 1 моль гидрата путем отвода тепла от системы через стенку имеет вид (3):

$$\tau_{\text{обр}1,2,II} = \frac{\Delta H_{1,2,II}}{K_{CT} f_{CT} \Delta T}, \quad (3)$$

где f_{CT} – площадь поверхности стенки, через которую от гидратообразующей системы отводится тепло, м²; ΔT – разность температур между гидратообразующей системой и охлаждающим агентом, К; K_{CT} – коэффициент теплопередачи от системы через стенку, Дж/(м·К·с).

Коэффициент теплопередачи от системы через стенку определяется из уравнения (4):

$$K_{CT} = \left[\frac{1}{\alpha_1} + \sum \left(\frac{\delta}{\lambda} \right)_i + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \sum r_{загр} + \frac{1}{\alpha_2} \right]^{-1}, \quad (4)$$

где α_1, α_2 – коэффициенты теплоотдачи для гидратообразующей системы и холодного теплоносителя, Вт/(м²·град); $\sum \left(\frac{\delta}{\lambda} \right)_i$ – сумма термических сопротивлений всех слоев, из которых состоит стенка, (м²·град)/Вт; δ_i – толщина каждого слоя, м; λ_i – коэффициент теплопроводности каждого слоя, (м·град)/Вт; δ_2 – толщина слоя гидрата, образующегося на стенке, м; λ_2 – коэффициент теплопроводности гидратного слоя, Вт/(м·град); $\sum r_{загр}$ – сумма термических сопротивлений загрязнений, откладываемых на стенке, (м²·град)/Вт.

Тепловая проводимость на $\frac{1}{r_{загр}}$ стенках зависит от рода теплоносителя, его температуры и скорости, а также от материала стенки, температуры нагревающей среды и длительности работы аппарата без чистки, т. е. в итоге от рода осадка или продукта коррозии. Точные данные можно получить только опытным путем. Приблизительно учесть влияние загрязнений стенок можно исходя из ориентировочных значений тепловой проводимости загряз-

нений. Для примера: значения тепловой проводимости для некоторых видов загрязнений приведены в табл. 2.

Время образования гидратов при отводе тепла от стенки зависит от величины тепловой нагрузки – знаменателя уравнения (3), которая, в свою очередь, зависит от площади стенки, коэффициента теплопередачи и перепада температур (температурного напора). Если площадь поверхности развита, как, например, в теплообменных аппаратах, ΔT более 15 °С, гидрогазодинамические условия способствуют теплопередаче (α_1 и α_2 высокие), а материал стенки имеет большую теплопроводность, то гидраты образуются за малый промежуток времени.

В случае присутствия во влажном газе асфальтенов, смол, парафинов при определенных термобарических условиях и гидрогазодинамических режимах течения этого газа на стенках образуются их отложения, обладающие высоким термическим сопротивлением. Это в итоге приводит к увеличению времени образования гидратов. В случае присутствия во влажном газе солей и механических примесей, обладающих низким

термическим сопротивлением, и отложения их на стенке время образования гидратов уменьшается.

1.3. Образование гидратов в условиях дросселирования влажного газа

Образование гидратов в условиях дросселирования влажного газа наблюдается в призабойной зоне скважин, при значительных перепадах пластового и забойного давлений, в различных дроссельных устройствах (штуцерах), например устанавливаемых на устьях скважин, в установках низкотемпературной сепарации.

При дросселировании 1 моль влажного газа (интегральный эффект Джоуля – Томсона), с учетом конденсации воды, формула имеет вид (5):

$$\tau_{обр1,II} = \frac{\Delta H_{1,III}}{G C_{PM} \sigma (P_0 - P_c)}, \quad (5)$$

где G – расход газожидкостной смеси, моль/с; T_0, P_0 – начальная температура и давление влажного газа до дросселирования, К, Па; σ – интегральный эффект Джоуля – Томсона, град/Па; P_c – давление системы после дросселирования, Па; C_{PM} – мольная теплоемкость влажного газа, Дж/(моль·К).

Мольная теплоемкость влажного газа определяется из уравнения (6):

$$C_{PM} = C_{PMV} X + C_{PMG} Y, \quad (6)$$

где C_{PMV}, C_{PMG} – мольные теплоемкости воды и газа, Дж/(моль·К); X, Y – мольные доли воды и газа в системе.

Мольная теплоемкость C_{PMi} (Дж/моль·К) индивидуального (i -го) компонента в реальных условиях [8] определяется по формуле (7):

$$C_{PMi} = C_{Pm} + \Delta C_{PMi}, \quad (7)$$

где C_{Pm} – мольная теплоемкость идеального газа (табл. 3); ΔC_{PMi} – поправка на давление P и температуру T .

Таблица 2. Средние значения тепловой проводимости загрязнений стенок

Теплоносители	Тепловая проводимость загрязнений стенок, Вт/(м ² ·К)
Вода загрязненная	1400–1860*
– среднего качества	1860–2900*
– хорошего качества	2900–5800*
– очищенная	2900–5800*
– дистиллированная	11 600
Нефтепродукты чистые, масла, пары хладагентов	2900
Нефтепродукты сырые	1160
Органические жидкости, рассолы, жидкие хладагенты	5800
Водяной пар (с содержанием масла)	5800
Органические пары	11 600
Воздух	2800

* Для воды меньшие значения тепловой проводимости загрязнений соответствуют более высоким температурам.

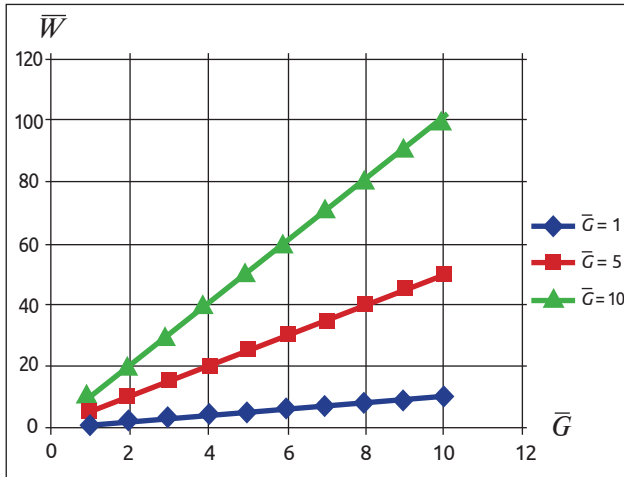


Рис. 6. Зависимости относительной скорости роста гидрата метана от относительного перепада давления P газовой фазы при фиксированных относительных расходах газовой фазы G ($G_0 = 1$ моль/с): \bar{W} – относительная скорость роста гидрата метана; $P = \frac{P_0 - P_c}{P_c}$ – относительный перепад давления газовой фазы; $G = \frac{G_1}{G_0}$ – относительный расход газовой фазы

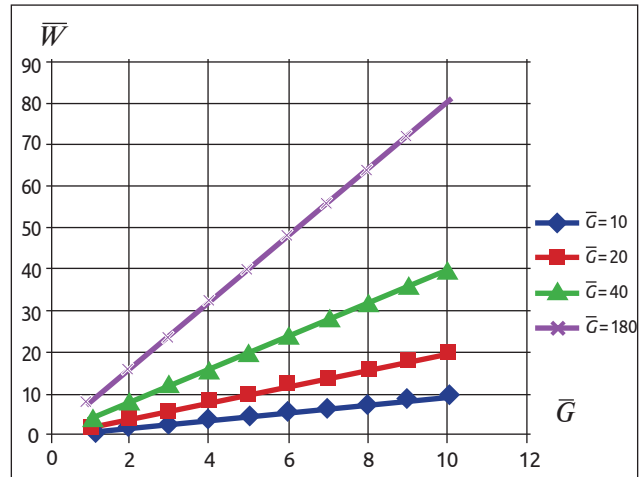


Рис. 7. Зависимости относительной скорости \bar{W} роста гидрата метана от относительного расхода газовой фазы G при фиксированных относительных разностях давления P : \bar{W} – относительная скорость роста гидрата метана; $P = \frac{P_0 - P_c}{P_c}$ – относительный перепад давления газовой фазы; $G = \frac{G_1}{G_0}$ – относительный расход газовой фазы

Таблица 3. Постоянные значения мольной теплоемкости идеальных газов

Газы	Мольные теплоемкости		Показатель адиабаты, k
	C_{VM} , Дж/моль·К	C_{PM} , Дж/моль·К	
Одноатомные	12,600	20,900	1,658730159
Двухатомные	20,900	29,300	1,401913876
Трех- и многоатомные	29,300	37,700	1,286694200

Поправка ΔC_{PMi} определяется из выражения (8):

$$\Delta C_{PMi} = R_{const} \frac{81 P T_{kp}^3}{32 P_{kp} T^3}, \quad (8)$$

где P_{kp} , T_{kp} – критические давление и температура системы, Па, К; R_{const} – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К.

В табл. 3 приведены значения мольной теплоемкости идеальных газов.

Знаменатель уравнения (5) показывает изменение количества тепла в системе «газ – вода» в зависимости от разности давлений начального газа и расширившегося. Соответственно, чем она больше, тем время

образования меньше, т. е. скорость роста гидратов выше. Она является обратной величиной времени (9):

$$\tau_{обр_{1,II}} = \frac{1}{\tau_{обр_{1,II}}}. \quad (9)$$

Графически процесс роста гидратов отражен на рис. 4, 5.

1.4. Образование гидратов в условиях адиабатического расширения влажного газа

При глубокой подготовке газа методами низкотемпературного охлаждения применяют его изоэнтروпийное расширение в детандерах или соплах типа Лавалья (рис. 8) [19]. В связи с этим необходимо определять скорости образования гидратов.

При адиабатическом (изоэнтропийном) расширении влажного газа [20] изменение температуры описывается формулой (10):

$$\Delta T = T_0 \left[1 - \left(\frac{P_0}{P_c} \right)^{\frac{1-k}{k}} \right]. \quad (10)$$

С учетом (10) формула имеет вид (11):

$$\tau_{обр_{1,2I,II}} = \frac{\Delta H_{1,2I,II}}{G C_{PM} T_0 \left[1 - \left(\frac{P_0}{P_c} \right)^{\frac{1-k}{k}} \right]}, \quad (11)$$

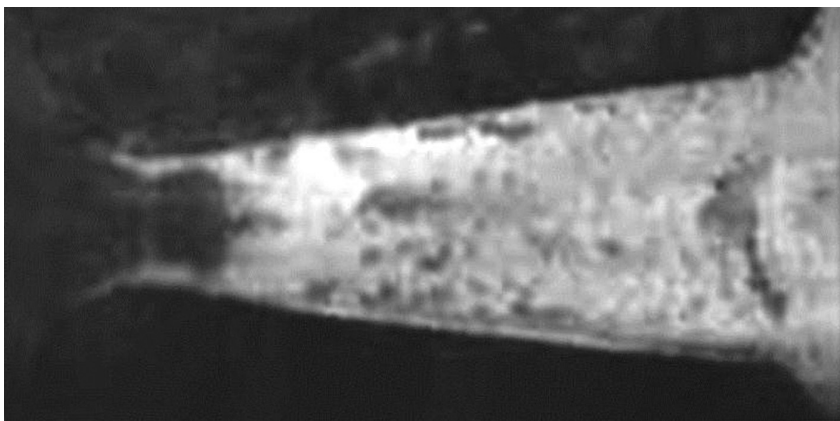


Рис. 8. Образование гидратов при сверхзвуковом истечении газа

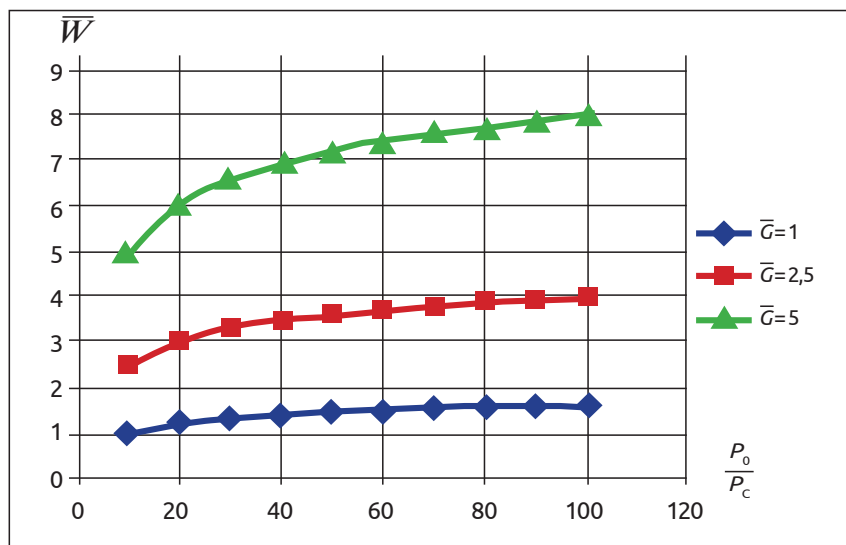


Рис. 9. Зависимости относительной скорости роста \bar{W} гидрата от степени расширения газа (метана) при фиксированных значениях относительного расхода \bar{G} : \bar{W} – относительная скорость роста гидрата метана; $P = \frac{P_0 - P_c}{P_c}$ – относительный перепад давления газовой фазы; $\bar{G} = \frac{G}{G_0}$ – относительный расход газовой фазы

$$k = k_B X + k_G Y, \quad (12)$$

где k_B и k_G – показатели адиабаты водяного пара и газа; X , Y – мольные доли водяного пара и газа.

С увеличением степени расширения газа увеличивается количество отводимого тепла и скорость роста гидратов. На рис. 9 представлены графические зависимости относительной скорости роста гидрата от степени расширения газа (метана) при фиксированных значениях относительного расхода.

В соплах расширение газа происходит со сверхзвуковой скоростью, снижение температуры расширившегося газа зависит от числа Маха M , определяется:

$$T = \frac{T_0}{1 + 0,5 M^2 (k-1)}, \quad (13)$$

$$M^2 = \frac{2}{k-2} \left[\left(\frac{P_0}{P} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]. \quad (14)$$

С учетом уравнения (12) формула для определения времени образования моля гидрата при изоэнтропийном расширении влажного газа, например, в соплах примет вид:

$$\tau_{обр,1,2,II} = \frac{\Delta H_{1,2,II}}{G C_{PM} T_0 \left(1 - \frac{1}{1 + 0,5 M^2 (k-1)} \right)}. \quad (15)$$

При сверхзвуковых истечениях влажного газа время образования гидратов очень мало.

Согласно уравнениям (3), (5), (11) и (15) время образования гидратов может быть различным, и как следует из выполненного анализа, оно зависит от типа процессов, происходящих при охлаждении газов.

2. ДИССОЦИАЦИЯ ГИДРАТОВ

В условиях разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений диссоциация техногенных гидратов в практическом применении интересна с точки зрения их ликвидации; природных гидратов – добычи из них углеводородных газов. Согласно разработанной модели диссоциация гидратов происходит при подводе к ним тепла. Она происходит также при уменьшении давления и воздействии на них антигидратных реагентов

(спиртов, гликолей, растворов солей). В данном разделе рассмотрены указанные процессы диссоциации.

2.1. Диссоциация гидратов при подводе к ним тепла через стенку

Процесс диссоциации гидратов при подводе к ним тепла через стенку происходит при их ликвидации в трубопроводах, теплообменном и сепарационном оборудовании систем сбора, подготовки и транспорта углеводородов.

Скорость диссоциации гидратов при подводе к ним тепла через стенку рассчитывается по формуле:

$$W_{дис,II} = \frac{K_{CT} f (T_1 - T_{равн})}{\Delta H_{1,2,II}}, \quad (16)$$

где T_1 – начальная температура горячего теплоносителя, К.

2.2. Диссоциация гидратов при непосредственном контакте с ними теплоносителя

Процесс диссоциации гидратов при непосредственном воздействии на них теплоносителя применим при их ликвидации в призабойной зоне и стволах скважин, в сборных коллекторах, в технологическом оборудовании систем подготовки нефти и газа.

Скорость диссоциации гидратов при непосредственном контакте с ними теплоносителя определяется из выражения (17):

$$W_{дис,II} = \frac{F_r C_p (T_1 - T_2)}{\Delta H_{1,2,II}}, \quad (17)$$

где F_r – расход теплоносителя, моль/с; C_p – теплоемкость теплоносителя, Дж/(моль·К); T_1 , T_2 – температуры горячего и охлажденного гидратом теплоносителя, К ($T_2 \geq T_{равн}$).

Учитывая, что

$$F_r C_p (T_1 - T_2) = K_{T,r} f (T_1 - T_2), \quad (18)$$

где $K_{T,r}$ – коэффициент теплопередачи между теплоносителем и гидратом, Вт/(м²·град); f – площадь контакта теплоносителя

с гидратом, м²; формула (17) примет вид (19):

$$W_{\text{дус}_{i,II}} = \frac{K_{T-r} f(T_1 - T_2)}{\Delta H_{1,2,II}} \quad (19)$$

Из уравнений (16), (17) и (19) следует, что с уменьшением величины теплового потока уменьшается скорость разложения гидрата и при N , стремящемся к нулю, скорость устремляется к нулю. Этим объясняется существование природных реликтовых гидратов в многолетне-мерзлых породах.

Если не подводить к гидрату тепло при снижении давления ниже равновесного, поверхностный слой гидрата разрушается с выделением газа и воды. В связи с тем, что газ находился в гидрате в сжиженном состоянии, он испаряется. При испарении газа из окружающей среды происходит поглощение тепла. Количество поглощаемого тепла U рассчитывается из выражения (17). Если нет притока тепла извне, то испаряющийся газ отбирает тепло из гидрата и выделившейся воды. Вследствие чего система «гидрат – вода» охлаждается. Этот эффект экспериментально подтверждается в работе [5] и отражен на графиках динамики температуры образцов газового гидрата при сбросе давления. Скорость охлаждения зависит от массы гидрата: чем больше масса, тем меньше скорость охлаждения.

При этом, если количество поглощаемого тепла U не меньше теплоты образования льда, согласно (20), на поверхности гидрата образуется ледяная пленка (эффект самоконсервации гидрата). Ледяная оболочка, охватывающая гидрат, защища-

ет его от внешнего давления. Чем толще ледяная пленка, тем система «лед – гидрат» более устойчива к снижению давления. Естественно, при некоторых низких давлениях эта система разрушается. Чем меньше определяющий размер системы «гидрат – лед», тем она устойчивее к барическому разрушению.

Если количество поглощаемого тепла U больше теплоты образования гидрата из воды, согласно (21), на его поверхности образуется гидратная пленка (эффект консервации гидрата). Необходимо отметить, что в этом случае количество отводимого тепла U больше, чем в предыдущем случае. Диссоциация вновь образовавшегося гидрата будет происходить при других термобарических условиях.

2.3. Диссоциация гидратов при совместном воздействии на них тепла и антигидратных реагентов

Процесс диссоциации гидратов при совместном воздействии на них тепла и антигидратных реагентов применим для их ликвидации в технологических системах добычи, сбора и подготовки нефти и газа, а также для добычи газа из природных гидратов.

В случае применения водных растворов антигидратных реагентов, используя выражение (27), формула (16) примет вид (20):

$$W_{\text{дус}_{i,II}} = \frac{K f}{\Delta H_{1,2,II}} \left(T_1 - T_2 + \frac{n_{i,II} R T_{\text{равн}}^2 x_{\text{инг}}}{\Delta H_{1,2,II}} \right) \quad (20)$$

Из уравнения (20) следует, что с увеличением мольной доли

ингибирующего компонента в воде $X_{\text{инг}}$ скорость разложения гидрата увеличивается.

Согласно уравнениям (16–19) скорость диссоциации гидратов зависит от способа и количества подводимого тепла. Уравнение (20) указывает на то, что совместным воздействием тепла и антигидратных реагентов возможно интенсифицировать процесс диссоциации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показывают, что скорости роста и диссоциации гидратов зависят от количества отводимого или подводимого тепла за единицу времени, т. е. от тепловой мощности. Полученные уравнения отражают кинетику роста и диссоциации гидратов. С их помощью возможно рассчитывать параметры этих процессов. Это позволяет применить приведенные уравнения для технических приложений в области добычи, сбора, подготовки, транспорта и переработки углеводородов.

Основываясь на выполненных исследованиях для предотвращения образования гидратов и их роста, а также в целях их ликвидации рекомендуется подводить тепло. Подвод тепла может осуществляться через стенку или при непосредственном контакте. Расчет количества теплоносителя, его температуры и режим подачи (выбор коэффициента теплопередачи K) выполняется согласно уравнениям (16–19).

Применяя способ ингибирования, рассчитывают количество вводимого антигидратного реагента по уравнению (20). ■

ЛИТЕРАТУРА

1. Запорожец Е.П., Шостак Н.А. Гидраты: монография. – Краснодар: Изд. дом «Юг», 2014. – 460 с.
2. Шостак Н.А. Моделирование образования и диссоциации гидратов при разработке и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений: дис. ... канд. техн. наук. – Краснодар, 2014. – 118 с.
3. Запорожец Е.П., Шостак Н.А. Адсорбционно-энергетическая модель кинетики образования и диссоциации газовых гидратов // Теорет. основы хим. технологии. – 2015. – Т. 49. – № 3. – С. 322–328.
4. Запорожец Е.П., Шостак Н.А. Расчет параметров образования и диссоциации гидратов газообразных углеводородов // ЖФХ. – 2015. – Т. 89. – № 4. – С. 638–643.

5. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. – М.: Недра, 1992. – 236 с.
6. Vysnauskas A., Bishnoi P.R. A kinetic study of ethane hydrate formation // Chem. Eng. Sci. – 1985. – V. 40. – P. 299–303.
7. Barrer R.M., Stuart W.J. Non-stoichiometric clathrate compounds of water // Proc. Roy. Soc. – London, 1957. – V. 243. – P. 172–189.
8. Запорожец Е.П., Антониади Д.Г., Зиберт Г.К. и др. Регулярные процессы и оборудование в технологиях сбора, подготовки и переработки нефтяных и природных газов: учеб. пособие. – Краснодар: Изд. дом «Юг», 2012. – 620 с.
9. Barrer R.M., Ruzicka D.J. Non-stoichiometric clathrate compounds of water. Part 4. Kinetics of clathrate phases // Trans. Faraday Soc. – 1962. – V. 58. – P. 2262–2271.
10. Клещунов Е.И. Исследование процессов и схем деминерализации морских и сточных вод холодным (кристаллогидратным) методом: дис. ... канд. техн. наук. – Одесса, 1975. – 166 с.
11. Смирнов Л.Ф. Кинетические закономерности процесса образования газовых гидратов // Теор. основы хим. технологии. – 1986. – Т. 20. – № 6. – С. 755–765.
12. Смирнов Л.Ф. Термодинамические основы газогидратных трансформаторов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.04.03. – Одесса, 1993. – 44 с.
13. Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра, 1985. – 232 с.
14. Freer E.M., Selim M.S., Sloan E.D. Methane hydrate film growth kinetics // Fluid Phase Equilibr. – 2001. – V. 185. – P. 65–75.
15. Ohmura R., Kashiwazaki S., Mori Y.H. Measurements of clathrate-hydrate film thickness using laser interferometry // J. Crystal Growth. – 2000. – V. 218. – P. 372–380.
16. Sugaya M., Mori Y.H. Behavior of clathrate hydrate formation at the boundary of liquid water and a fluorocarbon in liquid or vapor state // Chem. Eng. Sci. – 1996. – V. 51. – P. 3505–3517.
17. Hirai S. et al. NRI measurement of hydrate growth and an application to advanced CO₂ sequestration technology // Ann. N.-Y. Academy Sci. – 2000. – V. 912. – P. 246–253.
18. Uchida T., Ebinuma T., Narita H. Observations of CO₂-hydrate decomposition and reformation processes // J. Crystal Growth. – 2000. – V. 217. – P. 189–200.
19. Мурунов Е.А. Исследование процесса конденсации природного газа при течении через расширительные устройства с большими скоростями: дис. ... канд. техн. наук: 01.04.14. – Краснодар, 1972. – 152 с.
20. Абрамович Г.Н. Прикладная газовая динамика. – В 2 ч. – Ч. 1: Учеб. руководство: для вузов. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 1991. – 600 с.

REFERENCES

1. Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Gidraty: monografiia. Krasnodar: Izd. Dom «Ug», 2014. 460 p.
2. Shostak N.A. Modelirovaniie obrazovaniia i dissotsiatsii gidratov pri razrabotke i ekspluatatsii neftiyankh i gazovykh mestorozhdenii: dis. ... kand. tekhn. nauk. Krasnodar, 2014. 118 p.
3. Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Adsorption-Energy Model of the Kinetics of the Formation and Dissociation of Gas Hydrates // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2015. Vol. 49. No. 3. Pp. 306–312.
4. Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Calculating the Parameters of Formation and Dissociation for Hydrocarbon Gas Hydrates // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2015. Vol. 89. No. 4. Pp. 624–629.
5. Istomin V.A., Yakushev V.S. Gazovye gidraty v prirodnykh usloviiah. Moscow: Nedra, 1992. 236 p.
6. Vysnauskas A., Bishnoi P.R. A kinetic study of ethane hydrate formation // Chem. Eng. Sci. 1985. V. 40. P. 299–303.
7. Barrer R.M., Stuart W.J. Non-stoichiometric clathrate compounds of water // Proc. Roy. Soc. London. 1957. V. 243. P. 172–189.
8. Zaporozhets E.P., Antoniadis D.G., Zibert G.K. i dr. Reguljarnye processy i oborudovanie v tehnologiyah sbora, podgotovki i pererabotki neftiyankh i prirodnykh gasov: uchebnoe posobie. – Krasnodar: Izd. Dom «Ug», 2012. 620 p.
9. Barrer R.M., Ruzicka D.J. Non-stoichiometric clathrate compounds of water. Part 4. Kinetics of clathrate phases // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. P. 2262–2271.
10. Kleshcunov E.I. Issledovanie processov i shem demineralizacii morskikh i stochnykh vod holodnym (kristallogidratnym) metodom: dis. ... kand. tekhn. nauk. Odessa, 1975. – 166 p.
11. Smirnov L.F. Kineticheskiye zakonomernosti processa obrazovaniya gazovykh gidratov // Teoreticheskiye osnovy himicheskoy tehnologii. 1986. T. 20. № 6. Pp. 755–765.
12. Smirnov L.F. Termodinamicheskiye osnovy gazogidratnykh transformatorov: avtoref. dis. ... dok. tehn. nauk: 05.04.03. Odessa, 1993. 44 p.
13. Makogon Y.F. Gasovye gidraty, preduprezhdenie ih obrazovaniya i ispol'zovanie. M.: Nedra, 1985. 232 p.
14. Freer E.M., Selim M.S., Sloan E.D. Methane hydrate film growth kinetics // Fluid Phase Equilibr. 2001. V. 185. P. 65–75.
15. Ohmura R., Kashiwazaki S., Mori Y.H. Measurements of clathrate-hydrate film thickness using laser interferometry // J. Crystal Growth. 2000. V. 218. P. 372–380.
16. Sugaya M., Mori Y.H. Behavior of clathrate hydrate formation at the boundary of liquid water and a fluorocarbon in liquid or vapor state // Chem. Eng. Sci. 1996. V. 51. P. 3505–3517.
17. Hirai S. et al. NRI measurement of hydrate growth and an application to advanced CO₂ sequestration technology // Ann. N.-Y. Academy Sci. 2000. V. 912. P. 246–253.
18. Uchida T., Ebinuma T., Narita H. Observations of CO₂-hydrate decomposition and reformation processes // J. Crystal Growth. 2000. V. 217. P. 189–200.
19. Muronov E.A. Issledovanie processa kondensacii prirodnogo gasa pri istechenii cherez rasshiritelnye ustroystva s bolshimi skorostyami: dis. ... kand. tekhn. nauk: 01.04.14. – Krasnodar, 1972. – 152 p.
20. Abramovich G.N. Prikladnaya gasovay dinamika. V 2 ch. Ch. 1: Uchebnoe rukovodstvo: dlya vtuzov. 5-e izd., pererab. i dop. M.: Nauka, 1991. 600 p.