



Н.А. Шостак, Е.П. Запорожец

**РАСЧЕТЫ
ГИДРАТНЫХ
ПРОЦЕССОВ**



Н.А. Шостак, Е.П. Запорожец

РАСЧЕТЫ ГИДРАТНЫХ ПРОЦЕССОВ

**Краснодар
2018**

УДК 548.562+622.279.72

ББК 22.37+33.36

Ш79

Ш79 Шостак, Никита Андреевич.

Расчеты гидратных процессов : монография / Н.А. Шостак, Е.П. Запорожец; ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет». — Краснодар : Издательский Дом — Юг, 2018. — 204 с.

ISBN 978-5-91718-565-1

Монография посвящена совершенствованию теоретических основ процессов образования и диссоциации газовых гидратов. Разработан физико-математический аппарат и методы расчетов, с помощью которых возможно решение прямых и обратных задач при исследованиях гидратных процессов. Представлены математические модели термобарических условий параметров гидратообразования. Разработана модель адсорбционно-подобного процесса образования гидратов и оптимизирован расчет констант Ленгмюра. Описана кинетика гидратообразования в процессах, присущих добыче углеводородного сырья. Показано уменьшение ресурса металла конструкций от воздействия технологических потоков, содержащих частицы гидратов. Диссоциация гидратов описывается барическими, термическими и химическими процессами, при этом учитываются метастабильные состояния. Разработан критериальный подход к определению эффективности антигидратных реагентов. Представлена модель образования химических элементов в недрах и их проявления в виде гидратов.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников газовой, нефтяной и химической промышленности и может быть полезна преподавателям и студентам этих направлений.

ББК 22.37+33.36

УДК 548.562+622.279.72

ISBN 978-5-91718-565-1

© Н.А. Шостак, 2018

© Е.П. Запорожец, 2018

© ФГБОУ ВО «КубГТУ», 2018

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Введение | 7 |
| Глава 1 | |
| Определение равновесных термобарических условий образования и диссоциации газовых гидратов | 9 |
| 1.1 Общие положения | 9 |
| 1.2 Математические модели равновесных термобарических условий образования гидратов | 12 |
| 1.2.1 Модель условий гидратообразования в системе индивидуальный газ — вода | 12 |
| 1.2.2 Модель условий гидратообразования в системе многокомпонентный газ — вода | 15 |
| 1.3 Расчет распределения компонентов в гидрате и окружающей его среде | 15 |
| 1.4 Верификация модели и методов расчетов равновесных термобарических параметров образования гидратов | 19 |
| 1.4.1 В системе индивидуальный газ — вода | 19 |
| 1.4.2 В системе многокомпонентный газ — вода | 41 |
| Литература к главе 1 | 55 |
| Глава 2 | |
| Образование газовых гидратов | 61 |
| 2.1 Модель образования гидратов | 61 |
| 2.1.1 Формирование гидратных полостей | 61 |
| 2.1.2 Образование кристаллических решеток гидратов ... | 66 |
| 2.2. Выбор методик расчета констант Ленгмюра | 70 |
| 2.3 Расчеты параметров процесса образования гидратов ... | 90 |
| 2.3.1 Молекулярные параметры гидратов | 90 |
| 2.3.2 Энергетические параметры гидратов | 97 |
| 2.3.3 Верификация модели и методов расчета параметров гидратов | 100 |
| Литература к главе 2 | 104 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Глава 3 | |
| Кинетика гидратообразования | 109 |
| 3.1 Образование и рост гидратов при непосредственном контакте газа и воды | 109 |
| 3.2 Образование и рост гидратов при отводе от них тепла через стенку | 113 |
| 3.3 Образование гидратов в условиях дросселирования влажного газа | 115 |
| 3.4 Образование гидратов в условиях адиабатического расширения влажного газа | 117 |
| 3.5 Уменьшение ресурса металла конструкций от воздействия технологических потоков, содержащих частицы гидратов | 120 |
| Литература к главе 3 | 126 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Глава 4 | |
| Термобарическая диссоциация гидратов | 128 |
| 4.1 Депрессионная изотермическая диссоциация гидратов | 128 |
| 4.1.1 Общие положения | 129 |
| 4.1.2 Диссоциация механически целого гидрата | 132 |
| 4.1.2.1 Диссоциация в первом диапазоне фазовых превращений | 132 |
| 4.1.2.2 Диссоциация во втором и третьем диапазонах фазовых превращений | 135 |
| 4.1.3 Депрессионная изотермическая диссоциация механически разрушаемого гидрата | 136 |
| 4.1.3.1 Диссоциация механически разрушаемого гидрата в первом диапазоне фазовых превращений | 137 |
| 4.1.3.2 Диссоциация механически разрушаемого гидрата во втором и третьем диапазонах фазовых превращений | 137 |
| 4.1.4 Порядок расчета и анализ процесса изотермической депрессивной диссоциации гидратов | 138 |
| 4.2 Термическая изобарная диссоциация гидратов | 139 |
| 4.2.1 Основные положения | 139 |

| | | |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2.2 | Термическая диссоциация гидратов в первом диапазоне фазовых превращений | 140 |
| 4.2.2.1 | Диссоциация механически целого гидрата | 140 |
| 4.2.2.2 | Диссоциация разрушенного гидрата | 140 |
| 4.2.3 | Термическая диссоциация гидратов во втором и третьем диапазонах фазовых превращений | 141 |
| 4.2.3.1 | Диссоциация механически целого гидрата | 141 |
| 4.2.3.2 | Диссоциация разрушенного гидрата | 141 |
| 4.2.4 | Порядок расчета и анализ процесса термической изобарной диссоциация гидратов | 141 |
| 4.3 | Диссоциация гидратов от совместного действия депрессии и тепла | 141 |
| 4.3.1 | Диссоциация в первом диапазоне фазовых превращений | 142 |
| 4.3.1.1 | Механически целого гидрата | 142 |
| 4.3.1.2 | Механически разрушенного гидрата | 142 |
| 4.3.2 | Диссоциация во втором и третьем диапазонах фазовых превращений | 142 |
| 4.3.2.1 | Механически целого гидрата | 142 |
| 4.3.2.2 | Механически разрушенного гидрата | 142 |
| 4.3.3 | Порядок расчета и анализ процесса диссоциация гидратов от совместного действия депрессии и тепла | 142 |
| | Литература к главе 4 | 144 |

Глава 5

Диссоциация гидратов

| | | |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| | от воздействия химических реагентов | 145 |
| 5.1 | Общие положения | 145 |
| 5.2 | Изменение равновесных термических условий образования и существования гидратов от воздействия реагента | 146 |
| 5.3 | Предупреждение образования гидратов воздействием химических реагентов | 154 |
| 5.4 | Диссоциация гидратов воздействием химических реагентов | 156 |
| 5.5 | Предупреждение образования и ликвидация гидратов | 157 |

| | | |
|-----|--------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.6 | Определение эффективности антигидратных химических реагентов | 157 |
| 5.7 | Верификация разработанной модели | 159 |
| | Литература к главе 5 | 161 |

Глава 6

| | | |
|--|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| | Некоторые теории образования химических элементов в недрах и их проявления в виде гидратов | 163 |
|--|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|

| | | |
|--|----------------------------|-----|
| | Литература к главе 6 | 183 |
|--|----------------------------|-----|

| | | |
|--|-------------------------|------------|
| | Литература | 187 |
|--|-------------------------|------------|

ВВЕДЕНИЕ

Нефтяная и газовая промышленность являются в настоящее время и еще долго будут основой энергетики, индустрии и ведущей силой всей экономики Российской Федерации, а эффективная добыча и использование углеводородов — основополагающим фактором развития страны. Повышение эффективности добычи и использования углеводородных ресурсов зависят от интенсивной безаварийной эксплуатации существующих нефтегазовых систем, их успешной модернизации и ввода в эксплуатацию новых. Бесперебойная эксплуатация систем добычи, сбора, подготовки и транспортировки углеводородного сырья во многом определяется своевременным предупреждением образования в них техногенных гидратов и, при необходимости, их оперативной ликвидацией. Повышение добычи углеводородов помимо разработки традиционных месторождений нефти и газа имеет перспективу в освоении запасов природного газа, находящегося в гидратном состоянии, оцениваемых в $3,114 \cdot 10^{15} \div 7,634 \cdot 10^{18}$ м³ (для сравнения количество воздуха в атмосфере — $\sim 4,2 \cdot 10^{18}$ м³). Таким образом, предупреждение образования и ликвидация техногенных гидратов, а также добыча газа из природных гидратов являются одними из основных проблем нефтяной и газовой промышленности. Их решением и исследованиями в этом направлении занимаются в Российской Федерации научные коллективы: Сибирского отделения РАН, ООО «Газпром ВНИИГАЗ», РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Тюменского государственного университета, Башкирского государственного университета; за рубежом: Heriot-Watt University, UK; Sorbonne Universites, France; Universite de Franche-Comte, France; Ecole des Mines de Saint-Etienne, France; Colorado School of Mines, USA; University of Delaware, USA; Osaka University, Japan; National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan; Keio University, Japan; Dalian University of Technology, China; University of KwaZulu-Natal, South Africa; National University of Singapore, Singapore.

Аналитический обзор научно-исследовательских работ (1150 наименований за период с 1780 по 2014 гг.), вошедший в книгу «Гидраты» (Запорожец Е.П., Шостак Н.А., 2014а), и систематическое отслеживание появляющихся публикаций показывают, что одним из перспективных направлений в решении указанных проблем является умение рассчитывать процессы образования и диссоциации гидратов в условиях:

- изменения термобарических параметров в статике и/или динамике добываемых флюидов;
- термобарических и/или химических на них воздействий;
- изменения компонентного состава углеводородов.

В связи с этим, совершенствование теоретических основ гидратных процессов, в которые входят описывающий их физико-математический аппарат и методы расчетов, позволяющие определять параметры процессов, является **актуальной проблемой**. Развитию такого аппарата и методов расчетов посвящена данная работа, которая является продолжением упомянутой монографии авторов. В новую книгу вошли разработанные авторами физико-математические модели и методы расчетов, с помощью которых возможно решение прямых и обратных задач ¹ при исследованиях гидратных процессов, и разработке с ними технических и технологических приложений.

Авторы выражают надежду, что использование данной монографии позволит увеличить номенклатуру решаемых задач в исследовательских, проектных, конструкторских и производственных работах, направленных на развитие нефтяной и газовой промышленности РФ.

¹ Прямая и обратная задачи — альтернативные классы задач. Прямая задача, состоит в определении по заданному уравнению (системе уравнений) различных характеристик его решений. Обратная задача состоит в определении самого уравнения (системы уравнений) по заданным характеристикам, например, экспериментальным.