



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

<b>Введение</b> .....	7
<b>Глава 1</b>	
<b>Определение равновесных термобарических условий образования и диссоциации газовых гидратов</b> .....	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
<b>Глава 2</b>	
<b>Образование газовых гидратов</b> .....	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

<b>Глава 3</b>	
<b>Кинетика гидратообразования</b>	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

<b>Глава 4</b>	
<b>Термобарическая диссоциация гидратов</b>	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 депрессионной 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**

	<b>от воздействия химических реагентов .....</b>	<b>145</b>
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**

	<b>Некоторые теории образования химических элементов в недрах и их проявления в виде гидратов .....</b>	<b>163</b>
--	---	------------

	Литература к главе 6 .....	183
--	----------------------------	-----

	<b>Литература .....</b>	<b>187</b>
--	-------------------------	------------

## 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  $3,114 \cdot 10^{15} \div 7,634 \cdot 10^{18}$  м<sup>3</sup> (для сравнения количество воздуха в атмосфере —  $\sim 4,2 \cdot 10^{18}$  м<sup>3</sup>). 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 <sup>1</sup> 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.

---

<sup>1</sup> 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.