

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
 Направление подготовки (специальность) 21.03.01 «Нефтегазовое дело»
 Профиль «Сооружение и ремонт объектов систем трубопроводного транспорта»
 Кафедра Транспорта и хранения нефти и газа
БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
 «Технологии предупреждения гидратообразования на линейной части магистральных газопроводов»

УДК 622.279.8

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Б2Б	Красуцкий С.П.		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ТХНГ	Цимбалюк А.Ф.	к.ф.-м.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель кафедры ЭПР	Глызина Т. С.	к.х.н		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель кафедры ЭБЖ	Алексеев Н. А.	—		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ТХНГ	Рудаченко А.В.	к.т.н.		

<i>Код результата</i>	<i>Результат обучения (выпускник должен быть готов)</i>
В соответствии с общекультурными, общепрофессиональными и профессиональными компетенциями	
P1	Приобретение профессиональной эрудиции и широкого кругозора в области гуманитарных и естественных наук и использование их в профессиональной деятельности
P2	Уметь анализировать экологические последствия профессиональной деятельности в совокупности с правовыми, социальными и культурными аспектами и обеспечивать соблюдение безопасных условий труда
P3	Уметь самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности
P4	Грамотно решать профессиональные инженерные задачи с использованием современных образовательных и информационных технологий
<i>в области производственно-технологической деятельности</i>	
P5	Управлять технологическими процессами, эксплуатировать и обслуживать оборудование нефтегазовых объектов
P6	внедрять в практическую деятельность инновационные подходы для достижения конкретных результатов
<i>в области организационно-управленческой деятельности</i>	
P7	Эффективно работать индивидуально и в коллективе по междисциплинарной тематике, организовывать работу первичных производственных подразделений, обеспечивать корпоративные интересы и соблюдать корпоративную этику
P8	Осуществлять маркетинговые исследования и участвовать в создании проектов, повышающих эффективность использования ресурсов
<i>в области экспериментально-исследовательской деятельности</i>	
P9	Определять, систематизировать и получать необходимые данные для экспериментально-исследовательской деятельности в нефтегазовой отрасли
P10	Планировать, проводить, анализировать, обрабатывать экспериментальные исследования с интерпретацией полученных результатов с использованием современных методов моделирования и компьютерных технологий
<i>в области проектной деятельности</i>	
P11	Способность применять знания, современные методы и программные средства проектирования для составления проектной и рабочей и технологической документации объектов бурения нефтяных и газовых скважин, добычи, сбора, подготовки, транспорта и хранения углеводородов

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) 21.03.01 «Нефтегазовое дело»
профиль «Сооружение и ремонт объектов систем трубопроводного транспорта»
Кафедра Транспорта и хранения нефти и газа

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой
_____ Гусева Н.В.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Бакалаврской работы

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2Б2Б	Красуцкий Сергей Петрович

Тема работы:

«Технологии предупреждения гидратообразований на линейной части магистральных
газопроводов»

Утверждена приказом директора (дата, номер)	04.04.2016, N 9586/e
---	----------------------

Срок сдачи студентом выполненной работы:	17.05.2016
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:				
Исходные данные к работе <i>наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>		1) Магистральный Газопровод;		
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>		1) Анализ состава газовых гидратов 2) Анализ характеристик газовых гидратов. 3) Анализ формирования газовых гидратов в трубопроводах. 4) Анализ методов борьбы с газовыми гидратами в трубопроводах. 5) Моделирование образования газовых гидратов на внутренних стенках трубопровода.		
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>				
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>				
Раздел		Консультант		
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение		Глызина Т.С., старший преподаватель кафедры ЭПР		
Социальная ответственность		Алексеев Н.А., старший преподаватель кафедры ЭБЖ		
Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику			14.12.2015 г.	
Задание выдал руководитель:				
Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ТХНГ	Цимбалюк А.Ф.	к.ф-м.н.		
Задание принял к исполнению студент:				
Группа	ФИО	Подпись	Дата	
2Б2Б	Красуцкий Сергей Петрович			

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит _ страниц, _ рисунков, _ таблиц, 52 источник литературы.

Ключевые слова: магистральный газопровод, газовые гидраты, кристаллы, борьба, математическое моделирование.

Цель работы: эффективное решение задач с максимальным учетом тех факторов, которые присутствуют при эксплуатации трубопроводных систем на современном этапе их развития.

В процессе исследования был произведен анализ различных условий образований газовых гидратов в газопроводах, их характеристик, и методов борьбы в зависимости от климатических условий и режима эксплуатации газопровода.

В результате исследования был произведен расчет образования кристаллогидратов на внутренних стенках газопровода с помощью программы, написанной на языке ФОРТРАН в среде Windows и имеющей дружелюбный к пользователю графический интерфейс.

Abstract

Final qualifying work contains pages __, __ drawings __tablits, __ the source of literature.

Keywords: gas pipeline, gas hydrates, crystals, fight, mathematical modeling.

Objective: effective problem solving with maximum consideration of the factors that are present in the operation of piping systems at the present stage of their development.

The study was carried out analysis of the various conditions of gas hydrate formation in gas pipelines, their characteristics, and methods of struggle, depending on climatic conditions and the mode of operation of the pipeline.

The study had been calculated kristalogidratov formation on the inner walls of the pipeline with the help of a program written in Fortran for Windows and has a user friendly graphical interface.

Оглавление

Реферат.....	5
Abstract	6
Сокращения	10
Введение	11
1. Литературный обзор	16
1.1 Строение, состав и термодинамические характеристики газогидратов	16
1.2 Строение и состав газовых гидратов.	17
2. Простейшая термодинамическая модель клатратного гидрата.....	27
2.1 Рациональное представление и использование экспериментальных данных по фазовым равновесиям газовых гидратов.....	31
2.2 Термобарические условия гидратообразования	41
2.3 Краткий обзор простых эмпирических методов определения условий гидратообразования для природных газов.....	42
3. Классификация факторов формирования твердых и жидких скоплений в полости функционирующего газопровода	51
4. Методы борьбы с гидратообразованием	53
4.1 Осушка газов	57
4.2 Осушка газов абсорбцией.....	58
4.3 Осушка в барботажных абсорберах.....	60
4.4 Ингибирование гидратообразования.....	62
5. Классификация ингибиторов газовых гидратов.	65
5.1 Определение необходимого количества ингибитора	72
5.2 Способы и место подачи ингибитора в поток газа	79
5.3 Методы непосредственного воздействия на параметры гидратообразования	84
5.4 Методика определения мест накопления жидкости в полости газопровода	86
6. Компьютерная программа «FORTRAN».....	90
6.1 Программный комплекс gidrat_1D_01	90
7. Социальная ответственность.....	98
7.1 Производственная безопасность	100
7.1.1 Анализ возможных опасных и вредных производственных факторов	100
7.1.1.1 Утечка токсичных и вредных веществ в атмосферу	102
7.1.1.2 Отклонение показателей микроклимата на открытом воздухе	107
7.1.1.3 Превышение уровней шума	108

7.1.2	Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть при производстве объекта на предприятии.	109
7.1.3	Мероприятия по снижению воздействия опасных и вредных производственных факторов и предотвращению риска аварий на опасном производственном объекте	111
7.2	Экологическая безопасность.....	115
7.3	Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	120
7.4	Определение вредных выбросов метанола	122
8.	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	124
8.1	Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	125
8.2	Календарный план проекта.....	130
8.3	SWOT-анализ.....	133
8.4	Затраты на проведение работ	135
5.1	Основные фонды	138
5.1.1	Расчет стоимости необходимого оборудования	138
8.5.2	Расчет амортизации основных средств.....	140
8.5.3	Расчет численности персонала и фонда оплаты труда.	142
	Список литературы	144

					Сокращения	Лист
						9
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Сокращения

ЯМР	Ядерно-магнитно-резонансная спектроскопия
КС	Кубическая структура
ГС	Гексагональная структура
ТС	Тетрагональная
ТГФ	Тетрагидрофуран
ГКМ	Газоконденсатное месторождение
VLH	Газ—вода-гидрат
VIN	Газ-лед-гидрат
ПАВ	Поверхностно-активные вещества
ОСТ	Отраслевой стандарт
ПДК	Предельно допустимая концентрация
НКПВ	Нижний концентрационный предел
АТФ	Аденозинтрифосфорная кислота
ССБТ	Система стандартов безопасности труда
ПДВК	Допустимая взрывобезопасная концентрация
ПАО	Публичное акционерное общество
РМ	Методика расчета
ВППБ	Ведомственные правила пожарной безопасности
БНДР	Блок непрерывного дозирования реагентов
ПГА	Пневмогидроаккумулятор
КП	Клапан предохранительный
РВД	Рукав высокого давления
БРС	Быстроразъёмное соединение
КИПиА	Контрольно-измерительные приборы и автоматизация

					Сокращения	Лист
						10
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Введение

Трубопроводы, которые транспортируют смесь из газа и воды, постепенно забиваются, после чего возникают трудности с транспортировкой сырья. Это возникает из-за процесса, при котором молекулы метана взаимодействуют с молекулами воды, и в результате чего образуется вещество, внешне похожее на лед. Постепенно этот лед накапливается, что в последующем времени перекрывает транспортировку сырья. Этот лед называется газовый гидрат. Газовый гидрат- это кристаллическое вещество, состоящее из молекул воды и метана. Для образования гидрата необходимо высокое давление и низкая температура.

Повышение потребностей в минеральных ресурсах и настоящий уровень развития техники и науки создали условия для рентабельного применения природных ресурсов, которые ранее учитывались только для использования в будущем. К этим минеральным ресурсам относятся залежи газовых гидратов.

Газовые гидраты, раньше считались основной проблемой газопроводов, сегодня же они стали одним из перспективных источников энергетических ресурсов.

К использованию данного сырья подталкивает дефицит на традиционные ресурсы таких как природный газ. Согласно мировым оценкам, запасы природного газа неуклонно уменьшаются, что в свою очередь повышает спрос на альтернативные энергоносители, такие газовые гидраты.

При этом запасы газовых гидратов во всем мире превышают запасы обычного газа в несколько раз. Большая часть запасов гидратов находится на дне

					Технологии предупреждения гидратообразования на линейной части магистральных газопроводов			
Изм	Лист	Ф.И.О.	Под.	Дата				
Разраб.		Ардт А.В.			Введение			
Руковод.		Цимбалюк А. Ф.						
Консульт.								
Зав. каф.		Рудаченко А. В.						
					Литера	Лист	Листов	
					Кафедра транспорта и хранения нефти и газа Группа 2Б2Б			

Мирового океана, что составляет примерно 98 %, но это является основной проблемой для его добычи и доставки.

В настоящее время найдены огромные залежи газовых гидратов в полярных акваториях, на глубинах от 250 м, также в Атлантическом, Индийском и Тихом океанах – на глубине от 500 - 750 м.

Во всем мире найдено около 220 залежей газогидратов. Расположены они настолько широко, что их освоение доступно большинству стран.

Месторождения газогидратов находятся в виде тонких пластов или крупинок. Источником для образования гидратов является “свободный газ”, который находится под их залежами.

Так же существуют условия для образования газогидратов и на континентах. Однако в таких породах, в отличии от океанических, меньше концентрация воды и меньше порового пространства, где формируются гидраты. При этом, температура пород при таком же давлении больше, чем в океанических осадках, из-за геотермического градиента – роста температуры на 2 – 3 градуса с каждой последующей сотней метров глубины.

На сегодняшний день, для разработки залежей газовых гидратов можно использовать уже существующие методы разведки и поиска, добычи и бурения сырья при их небольшом усовершенствовании. Экономические показатели освоения гидратных залежей может даже эффективнее, чем месторождениями газа и нефти.

Но при этом, чтобы осваивать залежи твердых газовых гидратов, необходимо более серьезнее изучить их особенности. Одной из таких задач является перевод газа прямо в пластах из твердого состояния в свободное. Так же при этом необходимо учитывать проблему, связанную с гарантированием экологической безопасности, при разработке газогидратных промыслов.

					Введение	Лист
						12
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Работа магистрального газопровода должна быть обеспечена при хорошей осушке газа на промысловых пунктах подготовки. Присутствие воды в природном газе при плохом её отделении часто является причиной образования газовых гидратов.

Газогидраты представляют из себя кристаллические соединения, образованные молекулами углеводорода и воды и имеющие определённую структуру. Содержание газогидратов $C_nH_{2n+2} \cdot mH_2O$; $CH_4 \cdot 6H_2O$; $C_2H_6 \cdot 7H_2O$; $C_3H_8 \cdot 18H_2O$. С виду газогидраты похожи на кристаллы льда или мокрый снег. Скопления газовых гидратов газопроводе смогут спровоцировать неполную либо абсолютную их закупорку и тем самым могут расстроить обычный порядок деятельности газопровода.

На процедуру создания гидратов оказывает большое влияние структура газа, количество воды, давление и температура.

Неотъемлемыми критериями жизни гидратов считается снижение температуры газа ниже точки росы, при этом совершается конденсация пара воды, и ниже температур равновесного состояния газогидратов.

Так как газогидраты газов являются нестойкими химическими соединениями, каждое несоответствие от термодинамического баланса приводит к их распаду. Но, если термодинамический баланс сохранится, то скопление газогидратов в трубопроводе могут находиться длительное время. По этой причине с целью оперативного предотвращения создания гидратных пробок нужно понимать условия их появления и предсказывать участки их вероятных скоплений.

На линии насыщения W наибольшую долю воды находят на графике от зависимости температур и давлений (рис. 1).

					Введение	Лист
						13
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

По известному значению наибольшего влагосодержания можно определить температуру, соответствующую точке росы, которая уменьшается при понижении давления.

По графику равновесного состояния гидратов (рис. 2), можно определить условия образований гидратов с различной относительной плотностью.

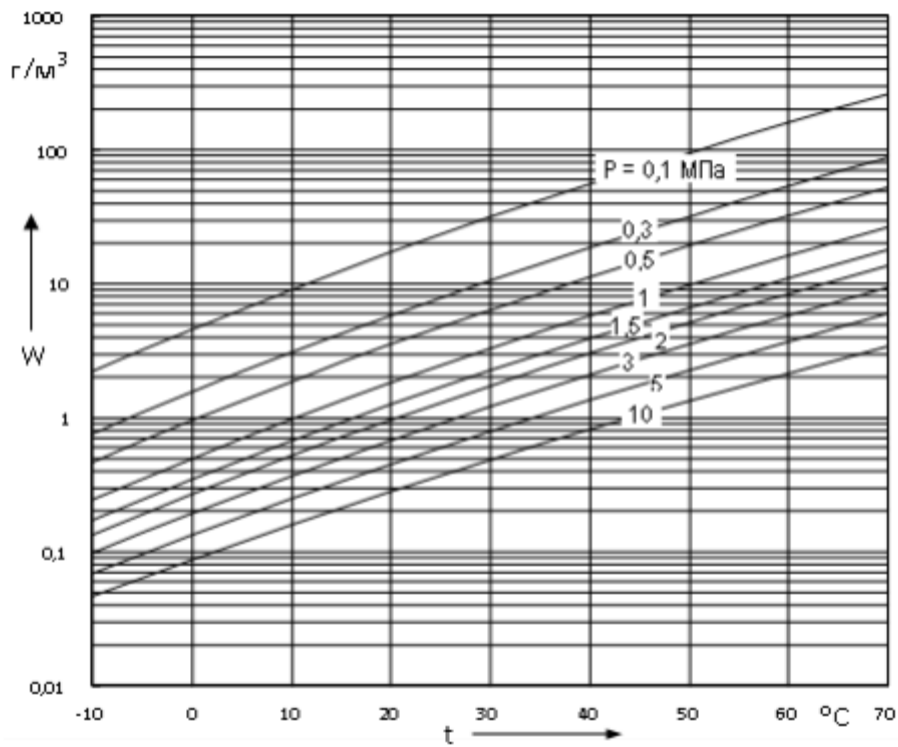


Рис. 1. Зависимость содержания влаги в газе при различных значениях давления и температуры

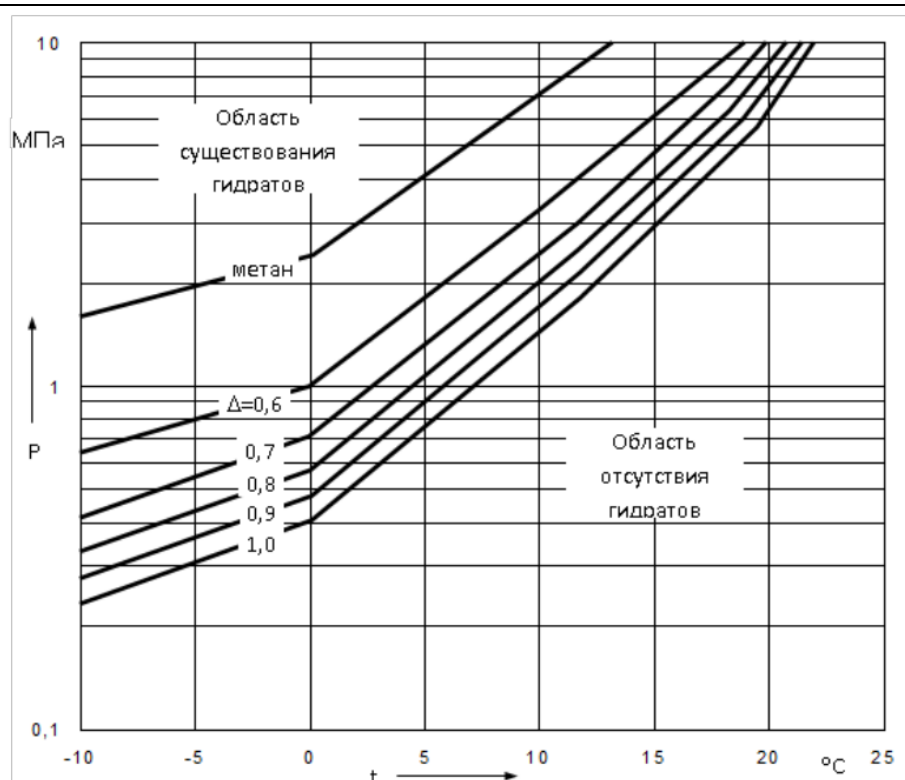


Рис. 2. Кривые равновесного состояния гидратов природных газов

Слева от кривых – область существования гидратов, а справа – область их отсутствия. Чем выше относительная плотность газа по воздуху, тем меньше давление, при котором образуются гидраты. 8 Для обнаружения зоны возможного гидратообразования необходимо знать влагосодержание и плотность транспортируемого газа, а также его температуру и давление. Для заданного участка в принятых масштабах строятся кривые изменения давления 1 и температуры 2 по длине газопровода. Используя кривые влагосодержания (рис. 1) и равновесного состояния гидратов (рис. 2), на этот же график наносятся кривые точки росы 3 и равновесной температуры гидратообразования.

1. Литературный обзор

1.1 Строение, состав и термодинамические характеристики газогидратов

Газогидрат – это кристаллическое соединение, образующиеся при определённом термобарическом условии из водного раствора и низкомолекулярного газа. Внешне газогидраты представляет из себя лёд или рыхлые снега. Области из термодинамической стабильности включают как отрицательные, так и положительные температуры.

При давлениях до 10-30 Мпа, характерных для промысловых систем, гидраты природных газов существуют вплоть до температур +20 -20 С. Однако наиболее типичные температуры их образования – ниже +15-20 С°. Максимальная температура существования гидрата метана составляет 47,7 С° при давлении 500 Мпа.

					Строение, состав и термодинамические характеристики газогидратов	Лист
						16
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

1.2 Строение и состав газовых гидратов.

Наличием больших количеств твердых фаз вод (гексагональной и кубические льды, многочисленные фазы льдов высоких давлений, и клатратные и полуклатратные состояния) можно объяснить по поводу наличия тетраэдрических координаций кислорода и гибкости водородной связи молекул воды, которые могут выстроить ряд схожих по энергетическому характеру кристаллического каркаса, так же имеющую структуру, в которой имеется полость молекулярных размеров (эти полости и могут занимать молекулы газов). Методами рентгеновской, ядерно-магнитно-резонансной (ЯМР) спектроскопии, нейтронной дифрактометрии, а также кристаллохимического моделирования представлено, то что полостями молекулярной величины в клатратных размерах (их можно представить в виде многогранников, в вершинах которых находятся атомы кислорода, а ребра изображают водородные связи) являются 12-,14-,15- и 20-гранники, обозначаемые D, D', T, T', P, H, E соответственно (рис. 1.2.1). Двенадцатигранники (D -полость или пентагондолекаэдр) являются энергетически более выгодными, так как угол между водородными связями слабо различается от тетраэдрического - 108° . Двенадцатигранные полости D и D' являются небольшими полостями, а оставшиеся (T, T', P, H, E) - крупными. Следует отметить, что полиэдры (из молекул воды), производящие крупные полости, в том числе и в рамках идеализированных каркасов становится деформированными, включение в эти полости гостевые молекулы приводят к добавочным деформациям форм полости. Небольшие полости в первых приближениях уместно анализировать равно как в таком случае крупные полости отклоняются от сферических форм и тогда можно будет представить эллипсоидами (больше всего отличаются от сферических форм E-полость).

					Строение и состав газовых гидратов	Лист
						17
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

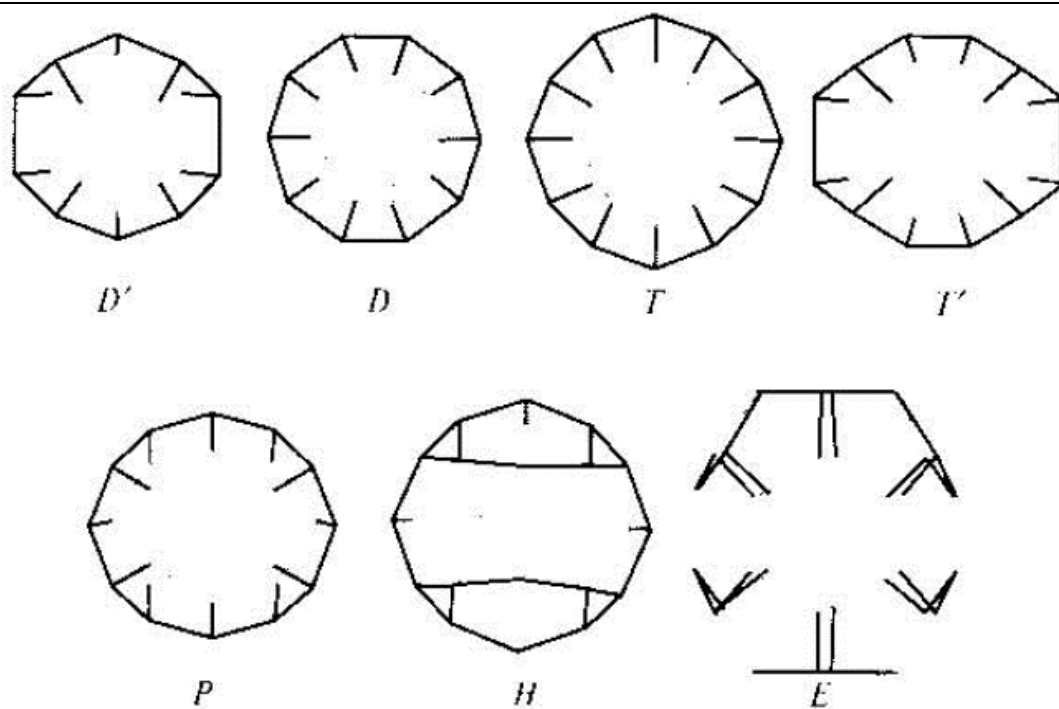


Рис. 1.2.1 Полости в водных клатратных каркасах D, D', T, T', P, H, E

В полостях полного каркаса могут располагаться равно как молекулы с малыми вандерваальсовыми радиусами, так и большие молекулы. А сильно большие молекулы, такие как метил циклогексана, могут размещаться только в E-полостях. Водные кристаллические структуры приведены в табл. 1.2.1 Основными структурами являются КС-I. КС- II и ГС- III (или H-структура по западной терминологии).

					Строение и состав газовых гидратов	Лист
						18
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Таблица 1.1.1					
Характеристика кристаллической структуры	Тип структуры				
	Кубическая I (КС-I)	Кубическая II(КС-II)	Гексагональная I (ГС-I)	Гексагональная III (ГС-III)	Тетрагональная I(ТС-I)
Пространственная характеристика	Pm3n	Fd3m	P 6/mmm	P6/mmm	P42 /mmn
Параметры ячейки,нм	a=1.2	a=1.71	a=1.24 c=1.25	a=1.23 c=1.02	a=2.35 c=1.23
Типы полостей: -малые -большие	 D T	 D H	 D P,T	 D, D' E	 D P, T
Формула элементарной ячейки	2D·6T·4 6H ₂ O	16D·8H·13 6H ₂ O	3D·3P·2T ·40 H ₂ O	3D'·3D·I X·3H ₂ O	10D·16T·4P ·172H ₂ O
Предельные гидратные числа: -при заполнении только больших полостей - при заполнении всех полостей	 72/3 53/4	 17 52/3	 10 55/7	Индивидуальные гидраты не образуются	 8,6
Примеры	CH ₄ ·6,1 H ₂ O	C ₃ H ₈ ·17H ₂ O	Br·10H ₂ O	CH ₃ C ₆ H ₁₀ ·5H ₂ S·3 4H ₂ O	Br·8,6H ₂ O
Строение и состав газовых гидратов					Лист
					19
					Изм

В клатратных гидратах КС- I ячейка имеет 46 молекул воды, они формируют две малых (D) и шесть крупных полостей (T'). В гидратах КС-II в ячейке находятся 136 молекул воды, 16 малых (D) и 8 крупных полостей (H). В гидратах КС-III на крупную полость E приходится пять небольших полостей (D и D'). Отличительная черта данной структуры — присутствие очень крупных полостей, которые могут заполняться большими молекулами (такими, например, как метил циклогексан, цикло октан. адамантан), при этом без заполнений значительных долей небольших D и D ' полостей молекулами вспомогательных газов, таких как CH_4 , H_2S . Стабилизация этой структуры невозможна.

Следует отметить, что полости в водных клатратных каркасах могут быть лишь частично заполнены молекулами газа, при этом уровень наполнения полостей обуславливается отличительными чертами взаимодействия гостевых молекул с молекулами воды и термодинамическими критериями. Прежде полагалось, то что в любой полости постоянно размещаются не больше чем по одной молекуле, но исследования гидратов при больших давлениях выявили допустимость введения в полости двух и более молекул (при сильно больших давлениях). Отсюда следует что, газогидраты считаются, нестехиометрическими соединениями, но в ряде ситуаций нестехиометричность относительно мала (например, при заполнении только больших полостей) и в первом приближении может не учитываться (гидраты пропана и изобутана).

С точки зрения практических приложений для газовой промышленности (предупреждение техногенных гидратов, природные газогидраты. промышленные газогидратные технологии) основной интерес представляют только две кубические структуры КС-I, КС-II, отличающиеся размерами элементарных ячеек, видами и размерами полостей, то же время гидраты структуры КС-III прогнозируются в нефтегазовых системах.

					Строение и состав газовых гидратов	Лист
						20
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Зная данные полости и гостевой молекулы, возможно рассматривать анализировать включения гостевых молекул в различные полости и, при этом, предсказать образование газогидратов той либо другой структуры. Таким образом, долго полагалось, если молекулы-гости имеют вандерваальсовы размеры 4,2-5,6 А, то они должны лучше стабилизировать КС-I, крупные молекулы, до 7,2 А, стабилизируют КС- II, более большие молекулы, до 9,2 А, стабилизируют ГС-III (только в этом варианте, как упоминалось выше, для создания термодинамически стабильных соединений не хватает наполнения лишь крупных Е-полостей, так как большое число вакантных малых полостей делает эту структуру неурановешенной, т.е. уравновешеными становятся только двойные гидраты с наполнением существенной доли небольших полостей молекулами вспомогательного газа. Молекулы-гости, обладающие промежуточными размерами, в зависимости от термобарических условий могут формировать или гидраты КС-I, или гидраты КС-II.

Исследование фазовых диаграмм, в особенности при больших давлениях, указывает, что вероятно формирование сразу нескольких газогидратных структур в одной системе. Таким образом, изучения систем “аргон-вода” при большом давлении, до 1500 Мпа, выявили, то что аргон формирует четыре вида гидратов: КС-II, ГС-III, (новый тип ТС) и четвертый гидрат пока что не установленной структуры.

Теперь можно рассмотреть структуры газогидратов для газов – гидратообразователей, являющиеся компонентами природной углеводородной системы.

Газы CH_4 , CO_2 , H_2S , Xe , CF_4 , C_2H_6 , C_2H_4 формируют гидраты структуры КС-I, а газы Ar , Kr , O_2 , N_2 , C_3H_8 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ - структуры КС-II. При этом циклопропан в зависимости от термодинамических условий формирует газогидраты КС-I, так и КС-II.

					Строение и состав газовых гидратов	Лист
						21
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Газоогидраты природных углеводородных газов формируют в основном структуру II. При смешении метана и пропана (0,3-0,6 об. %) формируется гидрат КС-II. В отдельных случаях с помощью расчетов сложно определять, в какой структуре газогидрат реализуется, из-за близости расчетных величин по условиям формирования обоих структур.

Гидраты природного газов, получившиеся из многокомпонентной углеводородной смеси, могут реализоваться в отношении от структуры газовой фазы: природный газ газового месторождения (при содержании пропана и изобутана менее 0,3-0,6 %), а также газ, содержащий значительные количества не углеводородного компонента (сероводород и азот) формируют газогидраты КС-I, в тоже время для природного газа газоконденсатного месторождения характерно формирование газогидратов КС-II. В 1 м³ природного газового гидрата может содержаться до 164 нм³ газа.

Параметры решетки водного каркаса у гидратов одной структуры отличаются. Эти отличия сводятся к сжатию (расширению) кубических решеток водного каркаса. Отсюда следует, что их можно описать изменением только одного параметра. Параметры элементарных ячеек также зависят от температур (увеличиваются в зависимости от роста температур).[1],[2].

Для описаний соотношений количеств полостей и молекул воды в элементарных ячейках, внедряют кристаллохимические константы v_i . Для структуры I $v_1 = 1/23$; $v_2 = 3/23$; для структуры II получаем $v_1=2/17$; $v_2=1/17$. $v_1=1/23$ указывают отношение численности небольших полостей к числу молекул воды в элементарной ячейке гидрата структуры I.

Состав индивидуального гидрата можно задавать, но крайней мере тремя способами: гидратным числом n , предполагая формулу гидрата $M \cdot nH_2O$; мольной долей x газа в клатратной фазе, предполагая формулу гидрата $(1-x)H_2O \cdot x \cdot M$ и степенями заполнения θ_1 , θ_2 малых и больших полостей

					Строение и состав газовых гидратов	Лист
						22
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

соответственно. Уровень наполнения может изменяться от нуля до единицы. Способы задания состава взаимосвязаны посредством простых алгебраических соотношений:

$$n = \frac{1-x}{x}; n^I = \frac{23}{\theta_1^I + 3 \cdot \theta_2^I}; n^{II} = \frac{17}{2 \cdot \theta_1^{II} + \theta_2^{II}}. \quad (1.1.1)$$

При задании состава смешанных газогидратов, то нужно пользоваться величиной степени заполнения либо мольной долей компонентов. Самую полные характеристики составов гидратов дают величины степени заполнения полости.

Отсюда следует, газогидраты считаются соединениями переменных составов, значения n , θ_1 , θ_2 зависят от температуры, давления и прочих условий образования газовых гидратов. Формулы предельных газогидратов показаны ниже.

Таблица 1.1.2

Характер заполнения	Структура гидрата	
	КС-I	КС-II
Заполнение только больших полостей	$M \cdot 7,67 H_2O$	$M17 H_2O$
Заполнение обеих полостей	$M \cdot 5,75 H_2O$	$M \cdot 5,67 H_2O$
Заполнение малых полостей одним газом, а больших – другим газом	$M_1 \cdot 3M_2 \cdot 23H_2O$	$2 M_1 \cdot M_2 \cdot 17H_2O$

					Строение и состав газовых гидратов	Лист
						23
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Для многих газогидратов на линиях трехфазных равновесий газ-гидрат-вода зависимость гидратного числа n от температур содержит максимум при $T \approx 273$ К. Максимум при температуре ~ 273 К может и отсутствовать, однако лишь для гидратов с крупными равновесными давлениями. Следовательно, у всех газовых гидратов (как индивидуальных, так и смешанных), сосуществующих с жидкой водой, с повышением температуры (при $T > 273,15$ К) количество связанной в гидрат воды уменьшается.[3]

При двухфазном равновесии “гидрат—сжатый газ, насыщенный парами воды” (давление выше точки трехфазного равновесия) при неизменной температуре с увеличением давления p величина n понижается, и стремится к предельному значению, т. к. уровни заполнения полости увеличиваются и стремятся к 1. [4]

На сегодняшний день имеются различные методы определения состава гидрата, косвенные (методы Форкрана, Миллера-Стронга и Пьерона), и прямые (основанные на изменении электропроводности маточного раствора, количественном синтезе гидрата на охлаждаемой поверхности, калориметрических и ЯМР-измерениях). Следует отметить, что точность определения состава гидратов косвенными методами весьма. Были развиты и прямые прецизионные методы: метод количественного синтеза (Кэди) и калориметрический метод (Хэнда), позволяющие исследовать зависимость гидратного числа n от температуры и давления. Методом количественного синтеза исследованы составы гидратов следующих газов: CHClF_2 , CCl_3F , Cl_2 , ClO_3F , H_2S , SF_6 , C_3H_8 , Xe , SO_2 . Получено, что для большинства этих газов гидратные числа весьма близки к предельным и величина n практически не зависит от температуры и давления. Более интересная информация получена для гидратов Xe , Cl_2 , и H_2S , здесь обнаружена заметная зависимость n от температуры и давления.

					Строение и состав газовых гидратов	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		24

Рассматривая экспериментальные сведения и существующие теоретические оценки в соответствии с составами газогидратов, можно к следующим выводам.

1. Газогидраты термодинамически стабильны только тогда, когда хотя бы один тип полостей очень переполнен ($\theta > 0,95$). Имеются достаточно аргументированные предположения, то что крупные полости должны быть заполнены целиком или почти полностью (особенно обосновано это утверждение по отношению к гидратам КС-II).

2. У индивидуальных газогидратов структуры I обычно обе полости наполнены гостевыми молекулами, при этом уровень наполнения крупных полостей близка к единице и способен, изменяться в очень узком пределе, когда как уровень наполнения малых полостей θ_1 , в принципе может изменяться в широких границах (от 0 до 1). В частности, для метана $\theta_1 \approx 0,90$, $\theta_2 \approx 0,96$. тогда как для этана, по-видимому, $\theta_2 \approx 0,96 + 0,98$. а $\theta_1 \approx 0,5 + 0,7$. Известны несколько гидратов структуры I (например, четырехфтористого углерода, циклопропана), у которых практически заполнены только большие полости, т.е. $\theta_1 \approx 0$, $\theta_2 \approx 1$. Иногда утверждается (на основании интерпретации данных ЯМР), что подобная ситуация характерна и для CO_2 и C_2H_6 . Следовательно, у индивидуальных гидратов структуры I гидратное число n изменяется в пределах $5,9 \div 8,0$ и переменность гидратного числа определяется главным образом степенью заполнения малых полостей.

3. У индивидуальных гидратов структуры II, образованных крупными молекулами, большие полости заполнены практически полностью ($\theta_2 \approx 1$), тогда как малые полости остаются свободными ($\theta_1 \approx 0$). Однако не исключается, что полости могут быть частично заполнены и гидрофобными молекулами воды. Таким образом, гидратное число $n \approx 17$. К таким гидратообразователям относятся пропан, изобутан, тетрагидрофуран (ТГФ). Однако к структуре II относятся и

					Строение и состав газовых гидратов	Лист
						25
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

гидраты Кг, Ar, N₂, O₂. Предполагается, что для таких гидратов большие полости нацело заполнены этими небольшими по размеру молекулами ($\theta_2 \approx 1$), а малые полости частично остаются свободными. При этом гидратное число оказывается близким к 6.

4. У смешанных гидратов величина n в принципе может варьироваться в широких пределах. Например, если в бинарной смеси метана и пропана изменять содержание метана от 0 до 100 мол. %, то n будет меняться от 17 до 6 (за счет изменения θ_1 от 0 до 0,9, в то же время θ_2 все время остается близкой к 1). Для природных газовых смесей и газов нефтепереработки, по-видимому, наиболее характерен случай $\theta_1 \approx 0,93 \pm 0,4$, $\theta_2 \approx 1$.

5. Газ сеноманских залежей месторождений Западной Сибири образует гидраты структуры I с гидратным числом $n \approx 6$, поскольку этот газ состоит практически из чистого метана (пропана менее 0,2-0,3 об. %).

6. Газ газоконденсатных месторождений образует в большинстве случаев гидраты структур II (из-за наличия в газе пропана и изобутана более 0,2-0,3 об. %). Исключение возможно для газа Астраханского ГКМ (здесь достоверно предсказать структуру гидрата затруднительно). Малые полости практически полностью будут заполнены молекулами с небольшим вандерваальсовым радиусом (CH₄, H₂S, N₂ и др.), большие полости будут заполнены полностью (с большей избирательностью для крупных молекул C₂H₆, C₃H₈, i-C₄H₁₀). Гидратное число в зависимости от температуры и состава следует ожидать в пределах 5,8-6,5.

7. Для целей подсчета запасов газа в газогидратных залежах и скоплениях в настоящее время можно использовать величину $n \approx 6$, если основным газовым компонентом в гидрате является метан.

					Строение и состав газовых гидратов	Лист
						26
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

2. Простейшая термодинамическая модель клатратного гидрата.

Клатратный гидрат в зависимости от конкретной ситуации и удобства описания можно рассматривать и как твердый раствор, и как стехиометрическое химическое соединение, и как пористый адсорбент с адсорбированным газом (по аналогии с цеолитами). Иногда целесообразно проводить аналогию между процессом гидратообразования и фазовым переходом I рода. Каждый подход с физической точки зрения вполне правомерен, но имеет определенные границы применимости.

До последнего времени общепринятой моделью гидратной фазы была модель идеального клатрата, развитая в середине 50-х гг. в работах Баррера с сотрудниками и Ван-дер-Вальса (внука) с сотрудниками. Процесс образования газогидратов в этой модели рассматривается как сорбция молекул газа в полости гидратного каркаса, причем сама по себе незаполненная решетка термодинамически нестабильна (точнее, метастабильна). Молекулы газов-гидратообразователей, включающихся в полости, стабилизируют гидратный каркас. Процесс сорбции описывается изотермой Ленгмюра (таким образом, не учитывается взаимодействие включенных молекул между собой) и вводятся в рассмотрение константы Ленгмюра C_1 и C_2 соответственно для малой и большой полостей. В рамках этой модели полости никогда (ни при каком давлении газа-гидратообразователя) полностью не заполняются. Далее рассматривают гидрат как твердый раствор. При этом считают возможным использовать понятие химического потенциала воды (μ_{H_2O}) в гидрате.

Согласно этой простой термодинамической модели

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^0 + R \cdot T [v_1 \cdot \ln (1 - \theta_1) + v_2 \cdot \ln (1 - \theta_2)], \quad (2.1)$$

					Простейшая термодинамическая модель клатратного гидрата.	Лист
						27
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

где $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ - химический потенциал гипотетической незаполненной гидратной решетки; R - универсальная газовая постоянная. Допускается, что $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0$ не зависит от природы включенного газа (но для каждой структуры гидрата эта величина своя).

Параметрами, подлежащими определению, являются $\Delta\mu^0$ и Δh^0 -разности химических потенциалов и энтальпий (соответственно) незаполненной клатратной решетки и льда при $T = 273,15 \text{ К}$ и $p \approx 0,1 \text{ МПа}$. В литературе за последние 40 лет эти величины периодически пересматриваются. В настоящее время, по нашему мнению, можно рекомендовать следующие величины. Для КС-I: $\Delta\mu^0 = 1\,287 \text{ Дж/моль}$, $\Delta h^0 = 931 \text{ Дж/моль}$; для КС-II: $\Delta h^0 = 1\,068 \text{ Дж/моль}$, $\Delta\mu^0 = 764 \text{ Дж/моль}$. Однако в компьютерных моделирующих программах используются и другие значения (варьирование в некоторых пределах термодинамических параметров незаполненной метастабильной клатратной решетки оказывается в принципе несущественным при рассмотрении трехфазных равновесий газовых гидратов типа "газ-вода-гидрат", но это заметно отражается на описании двухфазных равновесий газовых гидратов в областях, где отсутствуют прямые экспериментальные данные).

Важно подчеркнуть, что при термодинамических расчетах выбор вышеуказанных величин должен быть согласован с выбором значений констант Ленгмюра: для описания фазовых равновесий газовых гидратов эти константы должны быть определены как функции температуры (для каждого газа и каждого типа полости). Можно показать, что имеет место сильная корреляция между константой Ленгмюра большой полости и величиной $\Delta\mu^0$. Приведем типичный набор параметров модели идеального газового гидрата, полученный в [5] и учитывающий многочисленные экспериментальные данные по равновесным условиям гидратообразования природных газовых смесей. Здесь для КС-1: $\Delta\mu^0 = 1264 \text{ Дж/моль}$, $\Delta h^0 = 1151 \text{ Дж/моль}$; для КС-II: $\Delta\mu^0 = 833 \text{ Дж/моль}$, и $\Delta h^0 = 808$

					Простейшая термодинамическая модель клатратного гидрата	Лист
						28
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Дж/моль. При этом теплоемкость незаполненной гидратной решетки считается равной теплоемкости льда, а константы Ленгмюра описываются зависимостью

$$C = \frac{A}{T} \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right)$$

Параметры А, В представлены в табл. 2.1

Таблица 2.1

Параметры А и В для определения констант Ленгмюра

Газ	Структура	Малая полость		Большая полость	
		А·10 ³ , К/бар	В, К	А·10 ³ , К/бар	В, К
CH ₄	I	0.7228	3187	23.55	2653
	II	0.2207	3453	100	1916
C ₂ H ₆	I	0	0	3.039	3861
	II	0	0	240.0	2967
C ₃ H ₈	II	0	0	5.455	4638
i-C ₄ H ₈	II	0	0	189.3	3800
n-C ₄ H ₁₀	II	0	0	30.51	3699
N ₂	I	1.617	2905	6.078	2431
	II	0.1742	3082	18.00	1728
CO ₂	I	0.2474	3410	42.46	2813
	II	0.0845	3615	851	2025
H ₂ S	I	0.0250	4568	16.34	3737
	II	0.0298	4878	87.2	2633

					Простейшая термодинамическая модель клатратного гидрата	Лист
						29
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

В рамках статистической термодинамики легко устанавливается связь между константой Ленгмюра и потенциалом взаимодействия включенной молекулы газа с гидратным каркасом. Поэтому определение констант Ленгмюра может быть увязано с подбором параметров потенциала взаимодействия молекулы газа с молекулой воды. [6]

Следует подчеркнуть, что термодинамическая модель идеального газового гидрата достаточно надежно описывает равновесные условия образования газовых гидратов из разнообразных газовых смесей (с точностью 20-25 % по равновесному давлению или 1-1,5 К по температуре). Обсуждение упрощенного (инженерного) варианта этой модели представлено в третьей главе. Однако простейшая термодинамическая модель гидратной фазы (как идеального клатрата) в некоторых случаях плохо описывает состав газа в гидрате, она также не учитывает тонких эффектов: “конденсации решеточного газа” и ориентационного упорядочения молекул-гостей. В настоящее время развиваются уточненные модели термодинамического описания гидратной фазы, в которых рассматривается взаимодействие включенных молекул между собой, учитываются особенности заполнения больших полостей каркаса хозяина, а также принимаются во внимание эффекты искажения (расширения-стягивания) гидратной решетки из-за включения в нее молекул газов-гидратообразователей.[7],[8]

					Простейшая термодинамическая модель клатратного гидрата	Лист
						30
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

2.1 Рациональное представление и использование экспериментальных данных по фазовым равновесиям газовых гидратов.

Экспериментальные данные по равновесным давлениям гидратообразования p (здесь и имеется ввиду трехфазного равновесия: “газ—вода-гидрат” - VLН; “газ-лед-гидрат” - VLN, см. рис. 2.1.1 и 2.1.2 для чистых газов) традиционно описывают эмпирическими зависимостями типа

$$\ln p = A - \frac{B}{T} \quad (\text{температура } T, \text{ K});$$

$$\ln p = a + bt \quad (\text{температура } t, ^\circ\text{C}) \quad (2.1.1)$$

и в лучшем случае:

$$\ln p = a_1 - \frac{b_1}{T} + c \ln T \quad (\text{температура } T, \text{ K}). [8]$$

Анализ экспериментальных данных показывает, что первые две зависимости можно применять в достаточно узком диапазоне температур $\sim 15\text{--}20^\circ\text{C}$, особенно для газов с высокими равновесными давлениями — метана, азота, кислорода. Третья зависимость довольно хорошо описывает равновесные кривые в большей области температур, но при этом не вполне корректно учитывает отклонения газовой фазы от идеального поведения и тем самым в какой-то мере оказывается неудачной с точки зрения дальнейшей термодинамической обработки.

Из этих трех зависимостей фактически только первая использовалась в литературе для получения значимой термодинамической информации (энтальпийных характеристик и гидратного числа n). В то же время очень хорошее описание равновесных параметров по гидрату циклопропана было достигнуто с использованием замены давления на летучесть газа.

					Рациональное представление и использование экспериментальных данных по фазовым равновесиям газовых гидратов.	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		31

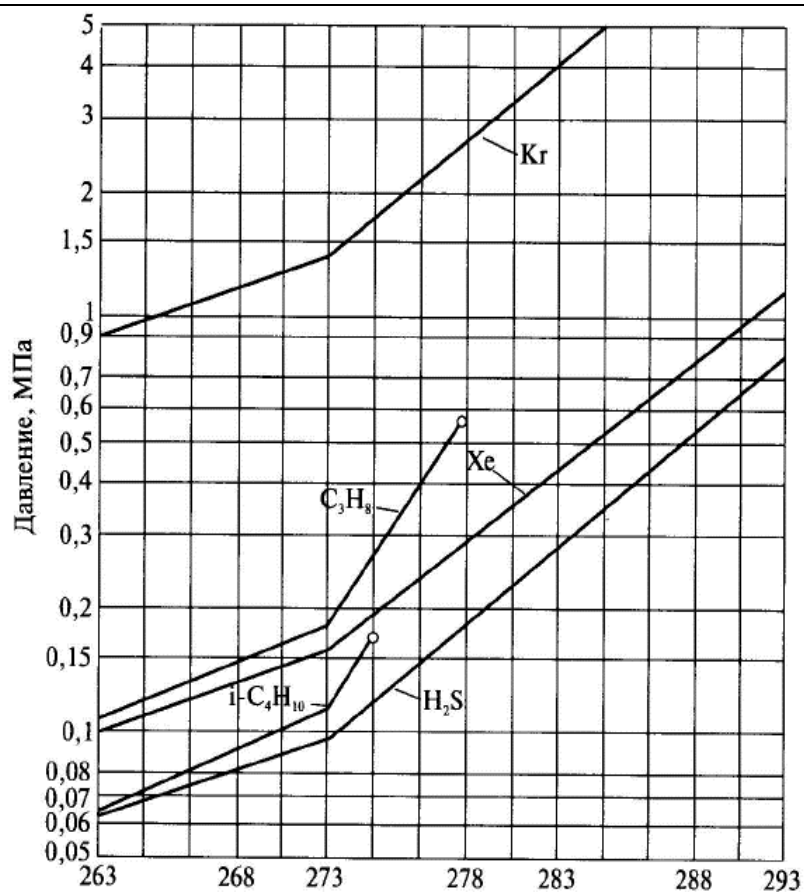


Рис. 2.1.1. Кривые трехфазных равновесии VIH (ниже 273 K) и VLH (выше 273 K) для индивидуальных газов- гидратообразователей

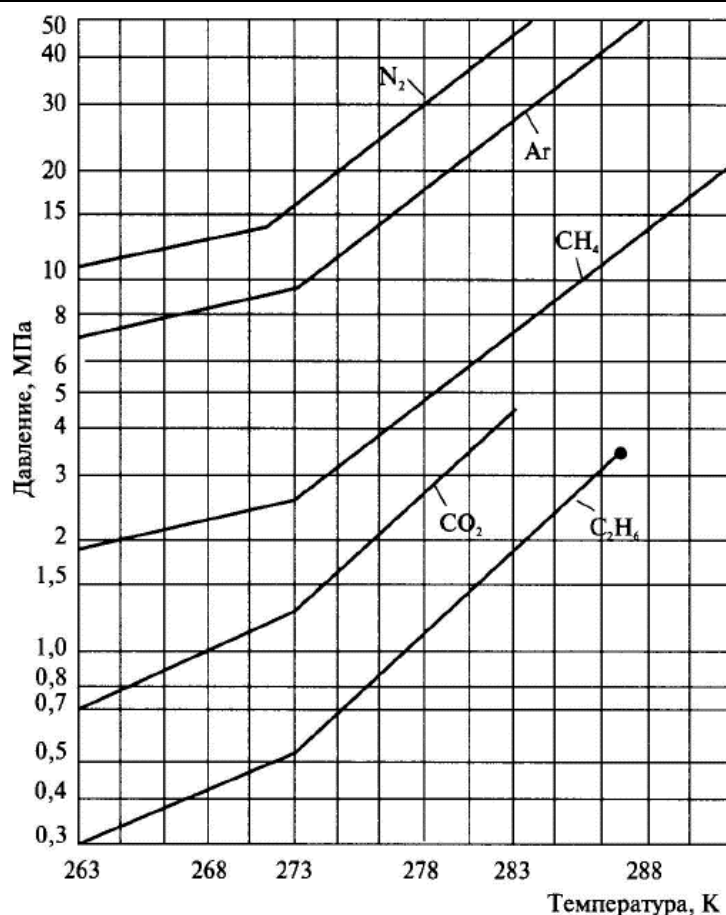


Рис. 2.1.2. Кривые трехфазных равновесии *VIH* (ниже 273 К) и *VLH* (выше 273 К) для индивидуальных газов-гидратообразователей.

Проведенный анализ совокупности экспериментальных данных показал, что кривые трехфазных равновесий для газов и газовых смесей (в основном углеводородных смесей) действительно целесообразно представлять в форме:

$$\ln pz = A_1 - \frac{B_1}{T} \text{ или } \ln f = A_2 - \frac{B_2}{T} \quad (2.1.2)$$

с последующей их термодинамической обработкой без существенной потери точности информации. Отметим, что при давлениях до ~10 Мпа эти две зависимости практически равнозначны, т.к. $pz = f$ (речь идет главным образом о природных углеводородных смесях). В координатах $\ln pz - \frac{1}{T}$ или $\ln f - \frac{1}{T}$ кривые гидратообразования значительно “выпрямляются” как для чистых газов,

					Рациональное представление и использование экспериментальных данных по фазовым равновесиям газовых гидратов.	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		33

так и для газовых смесей (см. рисунок 2.1.3, где приведены данные по фазовым равновесиям метан-изобутан, представленные координатах $\ln pz - T$).

Такой эмпирический результат можно объяснить тем, что основная причина отклонения экспериментальных кривых от прямых линий в координатах $\ln pz - T$ в узком температурном интервале и при умеренных давлениях связана почти исключительно с отклонением газовой фазы от идеального поведения. Поэтому следует ожидать, что из зависимостей типа (2.1.2) может быть более надежно экстрагирована информация по энтальпиям и гидратному числу n , по крайней мере вблизи квадрупольной точки VINL (точки пересечения равновесных кривых VIN и VLH).

Обобщенные литературные данные по равновесным параметрам гидратообразования для индивидуальных газов (p_z , f в МПа) и коэффициенты зависимостей (2.1.2) приведены в табл. 2.1.2 и 2.1.3.

Таковыми же зависимостями при использовании величин z_{cm} f_{cm} хорошо описываются кривые гидратообразования для газовых смесей, в частности, для природных газовых смесей до давлений по крайней мере ~ 15 МПа, этот эмпирический факт используется в простых корреляциях для расчета трехфазных равновесий газовых гидратов.

Из сопоставления данных табл. 2.1.2. и 2.1.3. можно сделать следующие качественные выводы:

- Для индивидуальных газов-гидратообразователей координаты $\ln f - \frac{1}{T}$ несколько лучше, чем координаты $\ln pz - \frac{1}{T}$, т.к. с их использованием при $T > 273,15$ К охватывается несколько больший температурный диапазон (однако при $T < 273,15$ К эти координаты практически равнозначны из-за небольших величин равновесных давлений);

					Рациональное представление и использование экспериментальных данных по фазовым равновесиям газовых гидратов.	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		34

Таблица 2.1.1

Значения эмпирических коэффициентов в зависимости $\ln f = A_1 - \frac{B_1}{T}$

Гидрато- образователь	A_1	B_1	Интервал температур, К
CH_4	8,486	2 087,4	250-272,95
	26,718	7 056,8	272,95-287
C_2H_6	12,054	3 497,34	250-273,12
	30,176	8 447,18	273,12-285
C_3H_8	10,98	3 485	250-273,15
	53,05	14 975	273,15-278
i- C_4H_{10}	12,42	4 000	250-273,15
	52,700	15 000	273,15-275
CO_2	15,309	4 153,46	253-273
	29,105	7 921,94	273-282
H_2S	8,460	2 960,86	250-272,75
	28,026	8 306,86	272,75-290
N_2	10,488	2 152,02	260-271,85
	26,286	6 394,04	271,85-280

- При “ширине” температурного диапазона в ~ 30 К нет необходимости вводить в эмпирическую зависимость типа (2.1.1) дополнительное слагаемое вида $C \ln T$. Но это дополнительное слагаемое имеет смысл вводить, т.е. использовать эмпирические зависимости вида $\ln pz = \tilde{A}_1 - \frac{B}{T} + C \ln T$ и $\ln f = \tilde{A}_1 - \frac{B}{T} + C \ln T$ при описании трехфазных равновесий в более широком температурном диапазоне, например, в диапазоне $200 \div 270$ К (более того,

					Рациональное представление и использование экспериментальных данных по фазовым равновесиям газовых гидратов.	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		35

использование этих зависимостей позволяет проводить дальнюю экстраполяцию равновесных параметров на область низких температур).

Таблица 2.1.2

Значения эмпирических коэффициентов в зависимости $\ln f = A_2 - \frac{B_2}{T}$

Гидратообразователь	A2	B2	Интервал температур, К
CH ₄	8.446	2076.84	190-272.95
	26.851	7094	272.95-290
C ₂ H ₆	11.671	3388.15	250-273.12
	30.280	8470.57	273.12-287
C ₃ H ₈	10.980	3463.42	250-273.15
	53.143	15000	273.15-278
i-C ₄ H ₁₀	12.43	4000	250-273.15
	55.00	15630	273,15-275
CO ₂	15,310	4146.33	250-273,0
	29,105	7 921,94	273,0-283
H ₂ S	8,301	2911,83	250-272,75
	27,241	8 077,87	272,75-300
N ₂	9,936	2 014,6	260-271,85
	32,285	8 090	271,85-285
Xe	9,432	3 092,78	240-273,15
	25,905	7 592,37	273,15-285
Ar	9,51	2 028	250-273,08
	29,21	7 408	273,08-290
Kr	28,566	7718	273,05-283

					Рациональное представление и использование экспериментальных данных по фазовым равновесиям газовых гидратов.	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		36

В то же время следует отметить, что для метана экспериментальные точки с использованием зависимостей типа (2.1.2) описываются в узком диапазоне температур (273÷287 К). Так что при расширении температурного диапазона кривая гидратообразования метана уже не “выпрямляется” в координатах $\ln f - \frac{1}{T}$. Этот факт до сих пор не имеет однозначного объяснения (наиболее вероятное объяснение — погрешности экспериментальных данных). Следует подчеркнуть, что в данном случае другие физические факторы, влияющие на наклон кривой - переменность числа n , растворимость газа в воде и изменение молярного объема, - нельзя рассматривать как существенные.

Таким образом, отмеченный факт отклонения “кривой гидратообразования” в координатах $\ln f - 1/T$ от прямолинейности с ростом температуры (при умеренных давлениях) можно рассматривать как некоторый довод в пользу утверждения, что в диапазоне давлений выше 17 МПа (и соответственно температур выше 290 К) в экспериментах по условиям образования гидрата метана имеют место систематические погрешности, приводящие к завышению равновесного давления гидратообразования при заданной температуре. По-видимому, целесообразно провести экспериментальные работы по уточнению фазовых диаграмм в области умеренных давлений для метана, азота и кислорода.

					Рациональное представление и использование экспериментальных данных по фазовым равновесиям газовых гидратов.	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		37

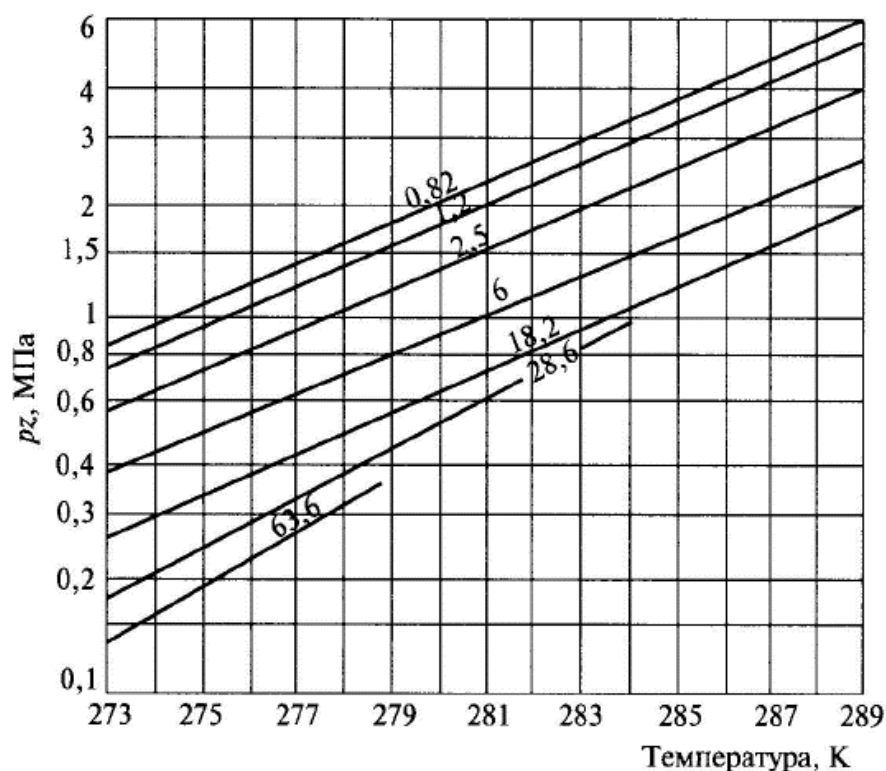


Рис. 2.1.3. Условия образования гидратов в системе “метан—изобутан—вода”.

Цифры у кривых - мольный процент изобутана в газовой фазе

Уравнение, описывающее трехфазное равновесие, получается приравниванием химических потенциалов воды в газогидратной фазе

$$\mu_{\text{кл}} = \mu_{\text{кл}}^0 + V_{\text{кл}}p - RT[v_1 \ln(1 + C_1f) + v_2 \ln(1 + C_1f)] = \mu_{\text{кл}}^0 + V_{\text{кл}}p - RT(v_1 + v_2)[\ln f + \ln C_{\text{ср}}]$$

и воды в жидкой водной фазе $\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{ж}}^0 + V_{\text{ж}}p + RT \ln(x)$.

Здесь введена в рассмотрение “средняя геометрическая” константа Ленгмюра $C_{\text{ср}} = (C_1^{v_1} C_2^{v_2})^{1/(v_1+v_2)}$; $V_{\text{кл}}$ и $V_{\text{ж}}$ - молярные объемы воды в клатрате и в жидкой водной фазе, соответственно; x ($x \approx 1$) – молярная доля воды в жидкой водной фазе, которая определяется через коэффициент Генри и парциальный молярный объем газа, растворенного в воде; v_i - кристаллохимические константы.

					Рациональное представление и использование экспериментальных данных по фазовым равновесиям газовых гидратов.	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		38

Учитывая, что температурная зависимость “средней” константы Ленгмюра может быть представлена в виде $C_{cp} = \alpha \exp[\frac{\beta}{T}]$, а разности химических потенциалов $(\mu_{кл}^0 - \mu_{ж}^0)/RT$ - в виде $\Delta\mu^0/RT = \mu_{кл}^0 + \mu_{ж}^0)/RT \approx \tilde{\alpha} + \tilde{\beta}/T$ - то после приравнивания химических потенциалов и анализа получившегося выражения можно видеть, что искомые координаты запишутся следующим образом:

$$\ln f - \frac{\Delta V p}{(v_1 + v_2)RT} \div \frac{1}{T}, \quad (2.1.3.)$$

где $\Delta V = V_{кл} - V_{ж}$ - изменение объема моля воды при переходе из клатратной фазы в водную. Если молекулами-гостями заполняются только большие полости, то в этих координатах надо формально положить $v_1 = 0$. При повышенных давлениях следует учитывать зависимость $\Delta V = V_{кл} - V_{ж}$ от давления (ΔV несколько увеличивается с ростом давления за счет большей сжимаемости жидкой фазы по сравнению с твердой фазой). Разумеется, при небольших давлениях эти обобщенные координаты (в которых должны “выпрямляться” кривые гидратообразования в широком диапазоне температур) становятся равнозначными с координатами $\ln f - \frac{1}{T}$. Под энтальпией разложения ΔH газового гидрата обычно понимают энтальпию разложения “химического” соединения $M \cdot nH_2O$ на чистые компоненты M и H_2O при равновесных температурах и давлениях. Для чистых компонентов энтальпия разложения совпадает с теплотой образования гидрата.

В случае равновесия VLH или VIH для энтальпии диссоциации моля газового гидрата приближенно справедлива стандартная запись уравнения Клапейрона-Клаузиуса (т.е. по форме совпадающая с записью уравнения Клапейрона-Клаузиуса для однофазной однокомпонентной системы):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}, \quad \Delta V = V_{gas} + V_{nH_2O} - V_{hydrate} \approx V_{gas} = zRT/p, \quad (2.1.4)$$

					Рациональное представление и использование экспериментальных данных по фазовым равновесиям газовых гидратов.	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		39

где z - коэффициент сжимаемости, R - универсальная газовая постоянная, причем производная — берется вдоль равновесной кривой гидратообразования. На факт правомочности использования уравнения Клайперона-Клаузиуса для трехфазных равновесий с гидратообразованием впервые обратил внимание еще Ван-дер-Ваальс (внук). Более подробный анализ записи уравнения Клапейрона-Клаузиуса применительно к трехфазной двухкомпонентной равновесной гидратообразующей системе с использованием гиббсовского обобщения этого уравнения выполнили А.Г. Гройсман и В.М. Билушов [9]. Разумеется, в сравнении с (2.1.4) это приводит к дополнительным поправкам, учитывающим равновесную растворимость влаги в газовой фазе и растворимость газа в воде.

В методе оценки гидратного числа n экспериментальные данные по постоянной температуре обрабатываются в координатах $\ln f - \ln a$, где f - равновесная летучесть газа, a - активность воды в водном растворе. По наклону получающейся прямой линии и определяют гидратное число n . При этом используется допущение о постоянстве состава гидрата при изменении концентрации третьего компонента. Учесть изменение величины и можно, рассмотрев эту задачу в рамках термодинамической модели газового гидрата как идеального клатратного гидрата (т.е. модели Баррера-Стюарта и Ван-дер-Ваальса-Платеу).

Анализируя эту задачу в рамках модели идеального клатратного гидрата, получаем, что экспериментальные данные в координатах

$\beta p - (v_1 + v_2) \ln f - \ln a - \frac{1}{f}$, где $\beta = \Delta V / RT$ (ΔV - разность молярных объемов воды в клатратном растворе и в жидком водном растворе) должны описываться прямой линией. Причем по наклону этой прямой линии определяем среднюю “гармоническую” константу Ленгмюра C_{cp} и далее - гидратное число n :

$$\frac{1}{\hat{C}_{cp}} = \frac{1}{(v_1 + v_2)} \left[\frac{v_1}{C_1} + \frac{v_2}{C_2} \right], n \approx \frac{1}{(v_1 + v_2)} \left(1 + \frac{1}{\hat{C}_{cp} f} \right). [10]$$

					Рациональное представление и использование экспериментальных данных по фазовым равновесиям газовых гидратов.	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		40

2.2 Термобарические условия гидратообразования

В настоящее время при определении условий гидратообразования (линий трехфазного равновесия VLI – “Газ-вода-гидраты” и VIH – “газ—лед—гидраты”, несмотря на наличие достаточно строгих расчетных методов, в инженерной практике обычно используют простые эмпирические зависимости. Однако результаты расчетов по этим методам в отдельных случаях по равновесному давлению различаются между собой в два- три раза. В связи с этим возникает задача: сохранив преимущества простых расчетных схем, разработать расчетную методику, приближающуюся к точности надежных экспериментальных данных. Ниже представлены некоторые методы инженерного расчета параметров гидратообразования природных смесей и дано их сопоставление между собой, проанализированы соотношения традиционной термодинамической модели газогидратной фазы (модели идеального клатратного раствора) и представлен вывод математической структуры зависимостей для расчета равновесного давления гидратообразования (для равновесий VLI и VIH) от состава газовой фазы при фиксированной (реперной) температуре. Для определения давления гидратообразования при других температурах рассмотрены некоторые варианты расчета, например, метод сравнительного расчета (термодинамического подобия). Предложена уточненная схема эмпирического расчета равновесных параметров гидратообразования для газовых смесей различного состава: для трехфазных равновесий VIH (“газ-лед-гидрат”) и VIL (“газ-вода-гидрат”) и гидратов кубических структур I и II. Приведены в табличной и графической форме наиболее надежные из имеющихся в литературе экспериментальные данные по равновесным условиям гидратообразования в основном для бинарных и тройных газовых смесей при температурах выше 273,15 К.

					Термобарические условия гидратообразования	Лист
						41
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

2.3 Краткий обзор простых эмпирических методов определения условий гидратообразования для природных газов

Рассмотрим простые расчетные методы определения равновесных условий гидратообразования. Ориентировочная оценка равновесных параметров может быть сделана по графику (рис. 2.3.1). Здесь условия гидратообразования природных газов приближенно скоррелированы с их относительной плотностью ρ (по воздуху).

Существуют многочисленные описания аналитических аппроксимаций этого графика (соответствующие аппроксимации публикуются вплоть до самого последнего времени). Условия гидратообразования описываются уравнением:

$$\log p = \beta + 0,0497 \cdot (t + k \cdot t^2) \quad (2.3.1)$$

где p — давление, бар; t — температура, °C; k и β — параметры.

					Краткий обзор простых эмпирических методов определения условий гидратообразования для природных газов	Лист
						42
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

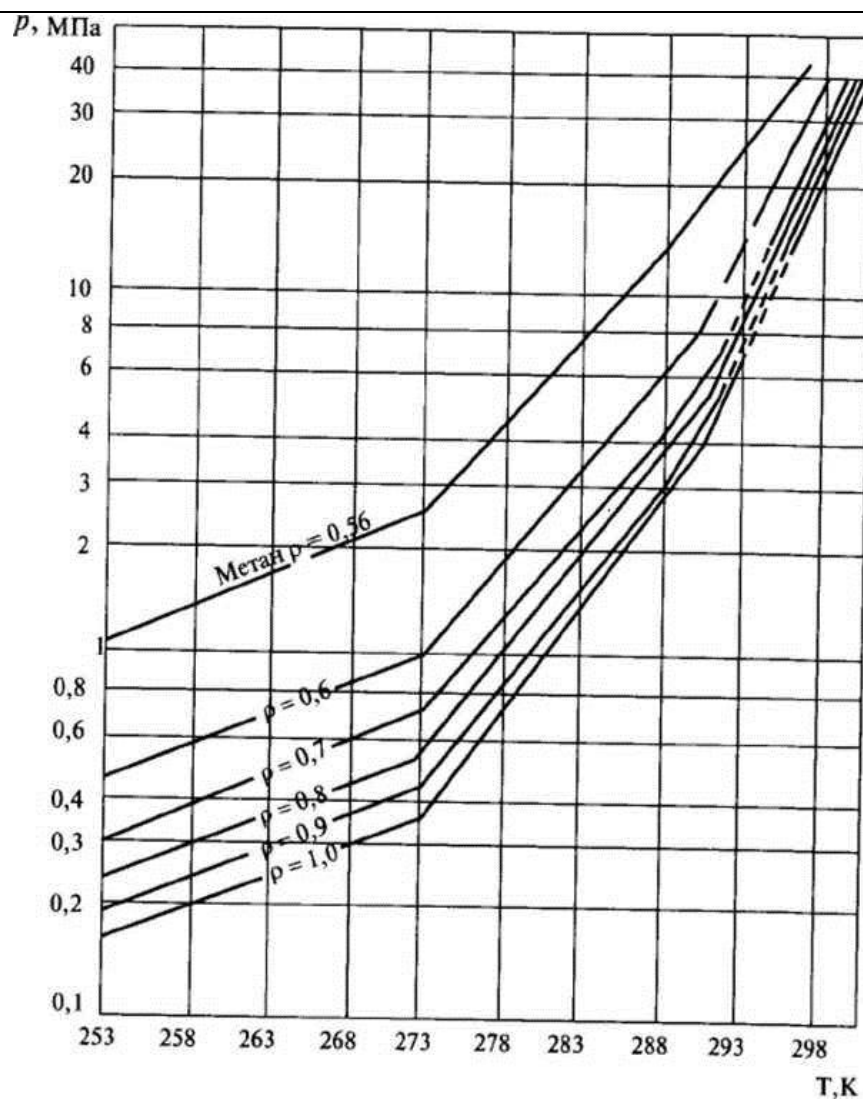


Рис. 2.3.1 Условия гидратообразования природного газа в зависимости от его относительной плотности ρ (по воздуху).

Естественно, что подобная корреляция имеет только оценочное значение (так же, как и исходная зависимость на рис. 2.3.1). Для уточнения подобной корреляции целесообразно определять параметр β из экспериментальных данных.

					Краткий обзор простых эмпирических методов определения условий гидратообразования для природных газов	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		43

Таблица 2.3.1

Состав эталонных газов для номограммы (рис. 2.1.1)

Плотность газа(по воздуху)	Компоненты природного газа, об. %					
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	C _{5+в}
0,60	92,67	5,29	1,38	0,182	0,338	0.14
0,70	86,05	6,06	3,39	0,84	1,36	2.30
0,80	73,50	13,40	6,90	0,80	2,40	3.00
0,91	61,98	17,77	11,18	1,50	4,14	3.43
1,00	54,71	17,45	13,30	2,10	6,40	6.04

Параметры k и ρ определяются в зависимости от относительной плотности газовой смеси:

Таблица 2.3.2

ρ	k	β
0,60	0,0050	1,00
0,65	0,0060	0,90
0,70	0,0075	0,82
0,75	0,0087	0,76
0,80	0,0100	0,70
0,85	0,0114	0,66
0,90	0,0128	0,61
0,95	0,0144	0,57
1,00	0,0160	0,54

					Краткий обзор простых эмпирических методов определения условий гидратообразования для природных газов	Лист
						44
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Аналогичный эмпирический подход лежит в основе до сих пор весьма популярного в учебной и методической литературе метода Г. В. Пономарева [11] разработанного в 1960 г., по которые условия образования гидратов определяются по следующим зависимостям:

$$\log p = 2,0055 + 0,0541 \cdot (B + T - 273,1), T > 273,1 K \quad (2.3.2)$$

$$\log p = 2,0055 + 0,0171 \cdot (B_1 - T + 273,1), T < 273,1 K \quad (2.3.3)$$

где p - давление, кПа; T - температура, К.

Здесь эмпирические величины B и B_1 скоррелированы с параметром ε — приведенная плотность газа исследуемого состава. Приведенная плотность ε определяется по соотношению

$$\varepsilon = \frac{\sum y_i \cdot \rho_i}{\sum y_i}, \quad (2.3.4)$$

где ρ_i относительная плотность (по воздуху) i -го гидратообразующего компонента природного газа, y_i - его мольная доля. Следовательно $\sum y_i \leq 1$.

Установлено [11], что параметры B и B_1 лучше коррелируются с величиной ε , чем непосредственно с относительной плотностью газовой смеси ρ . По аппроксимации Г. В. Пономарева коэффициенты B и B_1 определяются следующим образом:

					Краткий обзор простых эмпирических методов определения условий гидратообразования для природных газов	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		45

Таблица 2.3.3								
ε	B	B ₁	ε	B	B ₁	ε	B	B ₁
0,56	24,25	77,4	0,71	13,85	43,9	0,86	12,07	37,06
0,57	21,80	70,2	0,72	13,72	43,4	0,87	11,97	37,2
0,58	20,00	64,2	0,73	13,57	42,9	0,88	11,87	36,8
0,59	18,53	59,5	0,74	13,44	42,4	0,89	11,77	36,5
0,60	16,67	56,1	0,75	13,32	42,0	0,90	11,66	36,2
0,61	17,00	53,6	0,76	13,20	41,6	0,91	11,57	35,8
0,62	16,45	51,6	0,77	13,08	41,2	0,92	11,47	35,4
0,63	15,93	50,0	0,78	12,97	40,7	0,93	11,37	35,1
0,64	15,47	48,6	0,79	12,85	40,3	0,94	11,27	34,8
0,65	15,07	47,6	0,80	12,74	39,9	0,95	11,17	34,5
0,66	14,76	46,9	0,81	12,62	39,5	0,96	11,10	34,2
0,67	14,51	46,2	0,82	12,50	39,1	0,97	11,00	33,9
0,68	14,34	45,6	0,83	12,40	38,7	0,98	10,92	33,6
0,69	14,16	45,0	0,84	12,28	38,3	0,99	10,85	33,3
0,70	14,00	44,0	0,85	12,18	37,9	1,00	10,77	33,1
Метод Г.В. Пономарева, как отмечено Э.Б. Бухгалтером в [12], можно использовать только при низких давлениях ($p \leq 10$ МПа) и только для природных газов, не содержащих неуглеводородные компоненты. Этот вывод [12] вполне ясен. т.к. в методе Г.В. Пономарева наклон равновесной кривой гидратообразования в координатах $\log p$- T не зависит ни от состава газа, ни от его давления. Поэтому для расширения границ применимости метода подавлению можно скомбинировать его с методами, в которых рассчитывается наклон кривой гидратообразования в зависимости от состава газовой смеси.								
					Краткий обзор простых эмпирических методов определения условий гидратообразования для природных газов			Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата				46

В ряде разработанных в 60-е гг. эмпирических методов определяется равновесная температура гидратообразования по следующей формуле:

$$T = \sqrt{\frac{A_{\text{см}}}{B}}, \quad (2.3.5)$$

где параметр В является практически постоянным (т.е. не зависящим от давления и состава газа), тогда как параметр Асм существенно зависит как от состава, так и от давления (от давления в меньшей степени). При заданном (фиксированном) давлении параметр Асм находится по правилу смешения

$$A_{\text{см}} = \sum y_i \cdot A_i, \quad (2.3.6)$$

где A_i - параметры индивидуальных газов-гидратообразователей, y_i -мольная доля i-го компонента газовой смеси. Принятое для Асм правило смешения является сугубо эмпирическим и не имеет серьезного термодинамического обоснования. В рамках этого подхода соответствующие корреляции предложили Мак-Леод и Кемпбел [13], а также Хейнце [14]. Преимущество подхода — возможность описания условий гидратообразования при высоких давлениях. Например, по Мак-Леоду и Кемпбелу, параметр $B \approx 0,215$, тогда как параметры A_i определяются следующим образом:

Таблица 2.3.4

Р, МПа	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀
42,0	18933	20806	28382	30696	17340
49,0	19096	20885	28709	30913	17358
56,0	19246	20932	28764	30935	17491
63,0	19367	21094	29182	31109	17868

Метод Керзона-Каца, получил широкое распространение.

					Краткий обзор простых эмпирических методов определения условий гидратообразования для природных газов	Лист
						47
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Метод основан на использовании констант равновесия $K_i = y_i/x_i$ системы “газ-вода-гидрат” и тождества

$$\sum x_i = \frac{\sum y_i}{K_i} = 1, (2.3.7)$$

где x_i — молярная доля i -го компонента природного газа в гидрате;

y_i - молярная доля i -го компонента в газовой фазе;

K_i - константа равновесия i -го компонента ($y = K_i \cdot x_i$).

Константы K_i принимаются довольно сложными функциями давления от температуры.

Расчетная схема метода Керзона—Каца состоит в том, чтобы при фиксированной температуре подобрать давление так, чтобы выполнялось соотношение

$$\sum x_i = \frac{\sum y_i}{K_i} = 1, (2.3.8)$$

С этой целью ориентировочно задают давления p_1 и p_2 — соответственно с недостатком и избытком (по отношению к искомому равновесному давлению p).

Далее рассчитывают величины $\frac{\sum y_i}{K_i} = A_1 < 1$ для p_1 и величины $\frac{\sum y_i}{K_i} = A_2 > 1$ для p_2 . Наконец проводят линейную интерполяцию функции $p = p(A)$ и находят искомое давление гидратообразования $p_r = p(1)$.

Метод применим для определения условий гидратообразования газовых смесей, содержащих только незначительное количество сероводорода. Для азота, инертных газов и предельных углеводородов C_{5+} константы равновесия принимаются бесконечно большими. Метод в основном применяют при $T > 273,15$ К.

Сравнение с экспериментальными данными показывает, что этот метод, в ряде случаев дает погрешность в расчетном равновесном давлении в 2-2,5 раза

					Краткий обзор простых эмпирических методов определения условий гидратообразования для природных газов	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		48

(для сложных многокомпонентных газовых смесей). Такая ситуация связана с исходным допущением расчетной модели: по сути, неявно предполагается, что смесь газов и в гидратной фазе по термодинамическому поведению близка к идеальному раствору.

Рассмотрим методы определения равновесных параметров гидратообразования, специально разработанные для сложного состава газа (т.е. со значительным содержанием неуглеводородных компонентов).

Опишем метод А.Г. Бурмистрова [15]. Прежде всего было отмечено, что кривые условий гидратообразования в координатах $\log p - T$ для смесей $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S-CO}_2$ и чистого метана практически эквидистантны. Поэтому температуру гидратообразования смеси $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S-CO}_2$ можно определить по формуле

$$T = T_{\text{CH}_4} + \Delta T, \quad (2.3.9)$$

Где T_{CH_4} - температура гидратообразования метана; ΔT – температурная поправка, учитывающая изменение температуры гидратообразования из-за наличия в газовой фазе кислых компонентов (т.е. ΔT предполагается не зависящей от давления).

Величина T_{CH_4} взята для условий гидратообразования метана

$$T_{\text{CH}_4} = 273,15 + \frac{273,15 \cdot (\log p - 0,415)}{13,71 - \log p}, \quad (2.3.10)$$

где T - температура, К; p - давление, МПа.

Тогда как для величины ΔT разработана следующая корреляция:

$$\Delta T = \frac{\Sigma}{a+b \cdot \Sigma}, \quad (2.3.11)$$

где I - суммарное содержание в смеси H_2S и CO_2 (об. %); a и b - эмпирические коэффициенты (зависящие от состава газа).

					Краткий обзор простых эмпирических методов определения условий гидратообразования для природных газов	Лист
						49
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Для тройной системы $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S-CO}_2$ вариант обеспечивает точность $1,0 \div 1,5$ К, вполне достаточную для практических целей. Метод практически применим и для газов месторождений, когда роль других компонентов (помимо CH_4 , H_2S , CO_2) в гидратообразовании невелика из-за большого содержания сероводорода. Однако точность расчета при этом несколько снижается.

					Краткий обзор простых эмпирических методов определения условий гидратообразования для природных газов	Лист
						50
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

3. Классификация факторов формирования твердых и жидких скоплений в полости функционирующего газопровода

Природный газ имеет многофазную среду, в потоке газа взвешены мелкие частички углеводородного конденсата, воды и различных примесей. Многофазность скоплений в трубопроводе и проба загрязнений, отобранные при очистке трубопровода, в которой до 2,5 % от всех массы масла и различные механические примеси, а остальная доля – это пластовые, конденсационные воды и различной плотности газовый конденсат. Состав скоплений в трубопроводе находится в зависимости от скорости перекачивания газового потока.

Количество скоплений меняется в течении времени от величины, подходящей состоянию относительного покоя отложения (обычный объем), до величины, соответствующей залповому выбросу жидкости (критический объем). В полости шлейфа скважины жидкость и твердые отложения возникают как сопутствующая продукция, перенесенная из устья скважины. Факторы, согласно которым возникает конденсат в системе магистрального газопровода.

1. Присутствие ранее скопленной жидкости при эксплуатации трубопровода, как продукта выноса со скважины или плохой очистки трубопровода перед началом его работы. Перед эксплуатацией газопровода проводят гидроиспытания, используя при этом воду как агента. Если же были нарушены правила технологии очистки трубопровода после гидроиспытаний, то это приводит к формированию водяных пробок в полости газопровода и росту гидравлического сопротивления.

2. Отказ оборудования при авариях, на объектах подготовки газа, ремонт либо замена. Согласно данному фактору в полость трубопровода из перекачивающего и сепарационного оборудования выносятся газоконденсат, вода, разнообразного рода масляные композиции, абсорбенты, осаждающиеся на начальных местах магистрали трубопровода после объекта.

3. Использования установки комплексной подготовки газа (УКПГ) при режиме, на котором не справляется с извлечением жидкой фазы из газа. При разработке месторождений сначала подбирают сепарационное оборудование, которое используется из для извлечения наибольшего количества жидкости из газа в соответствии с изотермами конденсации газа и рассчитывают на давления максимальной конденсации при изотермическом процессе. При разработке

					Классификация факторов формирования твердых и жидких скоплений в полости функционирующего газопровода	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		51

месторождения расход, давление снижаются, возрастает скорость в сепараторе, при этом изнашиваются его внутренние отбойники, это приводит к выносу жидкости из полости сепаратора. Главная составляющая накоплений будет являться пластовые воды и газоконденсат.

4. Внесение изменений в состав газоконденсатных систем во время разработок месторождений и изменения параметров максимальной конденсации. Изменения параметра максимальной конденсации ведет к вынесению из полости сепараторов жидкостей во взвешенном состоянии.

5. Формирование в трубопроводе температурного режима эксплуатации с подходящими для конденсации тяжелых углеводородов и влаги условиями. Достижение температурой газа в период его транспортировки по участку трубопровода в какой-либо точке температуры точки росы приведет к отделению жидкой фазы из потока газа и транспортированию в последующем двухфазного потока. Как правило данное проявление свойственно при транспортировке газа в зимне-весенний период эксплуатации, в условиях, когда подготовка газа проводится при температуре окружающей среды - воздух, а подготовленный газ попадает в зону наиболее низкой по температуре, ещё не нагретой лучами солнца окружающей среды – грунт. В этом случае трубопровод станет работать как большая расширительная камера, а основными продуктами загрязнения будут конденсационная вода и легкий газоконденсат.

6. Эксплуатирование трубопровода на пониженном расходе. Пониженный расход газа в трубопроводе при условно-постоянном давлении характеризуется низкими скоростями газового потока. Чем будет ниже скорость газового потока, тем легче сконденсировавшейся жидкости образовывать накопления на нижней образующей трубопроводе.

					Классификация факторов формирования твердых и жидких скоплений в полости функционирующего газопровода	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		52

4. Методы борьбы с гидратообразованием

Из-за присутствия в газоконденсатной смеси водяных паров появляются условия для образования газогидратов, которые внешне похожи на снег или лёд. По структуре гидрат – это соединение включений, которые возникают из-за внедрения молекул газа в пустоты кристаллических структур из молекул воды. Распространенная формула газогидратов $M \times nH_2O$, значение n изменяется в пределах 5,75-17. Значение изменяется в зависимости от состава газов и условия возникновения газогидратов.

При транспорте газа используют различные способы по предупреждению образования гидрата:

- Повышение температуры продукта, выше температуры формирования газогидратов (подогрев газа);
- Понижение давления газа в газопроводе до уровня ниже давления равновесия образований гидратов;
- Добавка в газопровод веществ – ингибиторов;
- Перед подачей в газопровод газа, его предварительная осушка.

В качестве ингибиторов используют различные вещества, такие как: метанол, раствор диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, и раствор хлористого кальция.

При введении таких веществ в поток газопровода, поглощают водяные пары, переводя пары в раствор, который уже не образует гидраты, или же образует, но уже при более низких температурах.

Самое большое применение для борьбы с газогидратами получил технический спирт (метанол). Его применяют как для удаления образовавшихся пробок гидрата, так и для предупреждений гидратообразований, путем профилактических заливок.

					Методы борьбы с гидратообразованием	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		53

На схеме 4.1 изображена установка метанольницы, которая применяется при транспорте газа. Основное отличие этой схемы состоит в том, что при установке метанольницы на территории нет необходимости стравлять газ из газопровода.

Заправка метанольницы происходит следующим способом. Вентили 1,3,4 закрывают, открывают игольчатый вентиль свечи 5, происходит стравление газа из метанольницы. Открывают вентиль 7, при этом не нужно закрывать свечу 5, через лейку наливную 6 в метанольницу закачивают метанол из цистерны. Открывается свеча 5, для вывода воздуха из метанольницы. После того как метанольницу заправили вентили 5 и 7 закрываются.

Для того что бы ввести метанольцу в эксплуатацию вентили 1,4 открывают, при уже открытых вентилях А и В. Давление в емкости метанольницы 9 делают таким же, как и в трубопроводе 10. Далее открывается вентиль 3 и происходит закачка метанола в трубопровод. Объем вводимого метанола регулируется с помощью вентиля 3 и наблюдается через стекло фонаря 2, и определяют количество через уровнемер 8. Если же необходимо остановить метанольницу на долгое время, то необходимо закрыть вентили А, В, 1, 3 и 4, при этом газ из метанольницы должен быть стравлен. Ввод метанола происходит через свечи либо манометрические штуцера.

Ввод метанола через манометрический штуцер с перепадами на линейном кране проводится: в начале участка кран, на кране образовывается перепад давления, он прикрывается либо закрывается полностью (если позволяет режим работы трубопровода) до создания перепада давления на кране.

Уже заправленная передвижная метанольница, через нижний сливной патрубок, подключается к манометрическому штуцеру, на байпасе за краном (по ходу газу), с помощью шланга высокого давления. Сверху, через шланг,

					Методы борьбы с гидратообразованием	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		54

поступает газ под давлением газа от штуцера до крана. Так метанол перекачивается из метанольницы в трубопровод.

Заливка метанола через свечу происходит с помощью переносной емкости объемом 30-50 л, которая смонтирована на свече. Процесс заполнения и опорожнения повторяется несколько раз. Объем заливаемого за один раз метанола от 100 до 500 литров. Количество определяется от диаметра трубопровода и типа обработки.

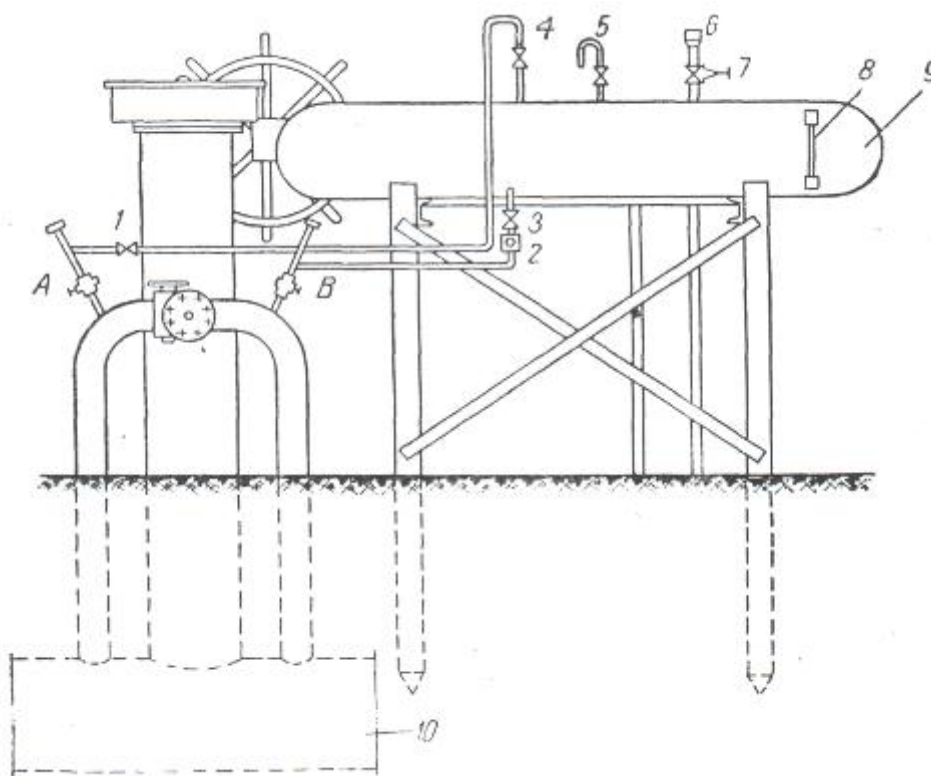


Рисунок 4.1 - Схема установки стационарной метанольницы

Значительная часть теоретических и экспериментальных исследований газовых гидратов направлена на разработку эффективных способов предупреждения их образования при добыче, транспорте и переработке газов.

В данной главе рассмотрены физико-химические основы борьбы с образованием газовых гидратов.

В этой главе рассмотрены наиболее распространенные и эффективные способы борьбы с гидратами.

					Методы борьбы с гидратообразованием	Лист
						55
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

В общем виде физико-химические основы предупреждения гидратообразования можно сформулировать следующим образом: при снижении давления паров воды в гидратообразующей системе (достигнутое любым способом) изменяется значение равновесных параметров гидрата. Это изменение проявляется в повышении давления диссоциации гидрата (при $T = \text{const}$) или снижении температуры его диссоциации (при $P = \text{const}$). Необходимого снижения давления паров воды в гидратообразующей системе можно достигнуть: 1) осушкой газа; 2) вводом в газовый поток различных водорастворимых веществ, так называемых ингибиторов.

					Методы борьбы с гидратообразованием	Лист
						56
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

4.1 Осушка газов

В технологической практике наиболее распространены следующие методы осушки газов (в том числе и природных): а) сорбция влаги различными твердыми и жидкими сорбентами (окись алюминия, силикагель, синтетические цеолиты, гликоли); б) предварительное сжатие газа с последующим охлаждением; в) предварительное глубокое охлаждение газа. Современные сорбционные способы осушки природных газов позволяют понижать их точку росы до 250—220 К, а в некоторых случаях даже до 200—180 К. [21]

					Осушка газов	Лист
						57
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

4.2 Осушка газов абсорбцией

Абсорбция весьма экономична при осушке больших потоков природных газов под высоким давлением и депрессии точки росы до 60 °С. При необходимости иметь депрессию точки росы 60—80 °С и выше возможно применение абсорбции и адсорбции. В этом случае необходим сравнительный технико-экономический анализ обоих процессов исходя из конкретных условий их осуществления.

Абсорбцию можно считать экономичной если осушать большие потоки природного газа при высоком давлении и депрессии точки росы до 60 °С. Так же можно применять абсорбцию и адбсорбцию при депрессии точки росы 60 – 80 °С. Тогда нужно произвести технико-экономический анализ этих двух процессов отталкиваясь от условий их осуществления.

Использование жидких поглотителей при осушке газа по сравнению с твердыми поглотителями характеризуется следующими преимуществами:

- возможность осушки газов, которые содержат вещества, отравляющие твердые сорбенты;
- непрерывность процесса;
- простота автоматической системы управления;
- осушка газа до точки росы —70 °С.

Абсорбцией называется процесс поглощения газов или паров из газовых либо паровых смесей жидкими поглотителями.

При абсорбции влаги из газа процесс будет протекать до тех пор, пока парциальное давление поглощенной влаги в газе не достигнет величины парциального давления над жидкостью.

					Осушка газов абсорбцией	Лист
						58
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Абсорбированная поглотителем влага выделяется из него в результате последующей десорбции.

Десорбция — процесс, обратный абсорбции, и его осуществляют при нагревании поглотителя, снижении давления в системе, либо подаче отдувочного газа или азеотропного компонента. Влага выделяется из раствора и переходит в газовую фазу, так как равновесное давление ее выше, чем давление в десорбируемом поглотителе.

Десорбция — наиболее сложная стадия в схеме осушки газа, и поэтому задача глубокого выделения поглощенной влаги при наименьшей затрате энергии имеет большое значение. Оптимальное решение — создание противотока между поглотителем и десорбирующим агентом, в связи с этим для десорбции используют противоточные колонные аппараты с барботажными тарелками или насадкой. Осушка углеводородных газов жидкими поглотителями обычно осуществляется в вертикальных колонных аппаратах с барботажными тарелками. Некоторое распространение на промыслах, особенно за рубежом, имеют горизонтальные распыливающие абсорберы.[22]

					Осушка газов абсорбцией	Лист
						59
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

4.3 Осушка в барботажных абсорберах

Установки абсорбционной осушки в барботажных аппаратах имеют следующую технологическую схему (рис. 4.3.1). Влажный газ направляется в абсорбер, где в нижней скрубберной секции происходит отделение капельной влаги. Абсорбер оборудован тарелками различной конструкции. Навстречу потоку газа в абсорбер подается раствор гликоля, вводимый на верхнюю тарелку. Стекая по тарелкам вниз, раствор извлекает влагу из газа и, насыщаясь, отводится с низа колонны (или с глухой тарелки) на регенерацию.

Газ проходит верхнюю сепарационную секцию абсорбера, где отделяются капли унесенного раствора гликоля. Осушенный газ поступает в газопровод. Раствор гликоля, насыщенный влагой и газом, выходит из абсорбера и поступает в сепаратор 2. Здесь из раствора выделяются газы, поглощенные в абсорбере. Далее раствор гликоля проходит первый теплообменник 3, где подогревается за счет тепла горячего поглотителя, выходящего с низа десорбера 6. Затем раствор проходит второй теплообменник и сепаратор 2 и далее поступает в десорбер 6 для извлечения влаги. Низ десорбера соединен с кипятильником 11 где раствор нагревается за счет тепла водяного пара или огневого подогрева.

Выделение влаги может осуществляться под вакуумом или при атмосферном давлении. При работе под вакуумом (53,3— 79,9 кПа) водяные пары и растворенный в гликоле газ поступают в конденсатор-холодильник 7. Водяной пар конденсируется и образовавшаяся вода (конденсат) собирается в емкость 8, откуда он частично подается наверх десорбера как орошение, а избыток конденсата отводится. Несконденсировавшиеся газы откачиваются водокольцевым вакуум-насосом 10 в атмосферу или на факел. Для обеспечения отвода регенерированного раствора гликоля из десорбера и водяного конденсата, а также для создания подпора на насос орошения десорбер устанавливается на 12—13 м выше нулевой отметки. Часто для откачивания раствора из десорбера

					Осушка в барботажных абсорберах	Лист
						60
Изм.	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

устанавливают специальный насос, в этом случае высота поднятия десорбера может быть снижена.[22]

При работе при атмосферном давлении вакуум-насос отсутствует.

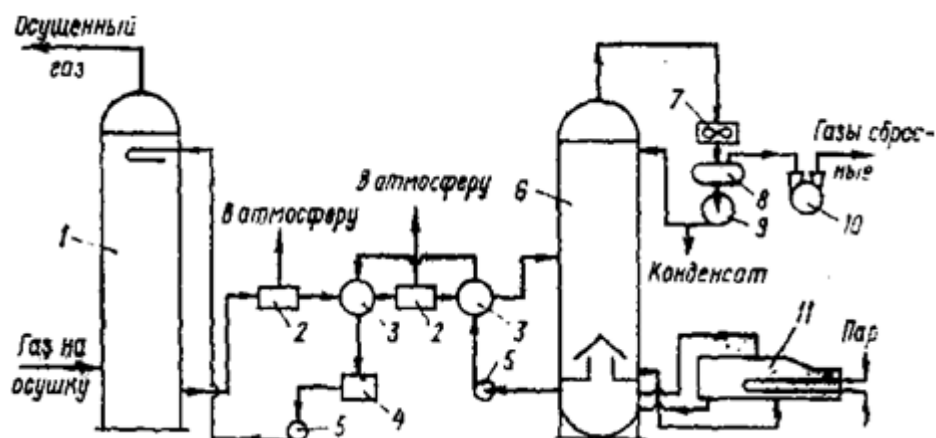


Рис. 4.3.1 Схема установки осушки в барботажных абсорберах:

1— абсорбер; 2 — сепараторы; 3 — теплообменники; 4 — промежуточная емкость, 5 — насосы; 6 — десорбер, 7— конденсатор-холодильник; 8 — емкость орошения; 9 — насос орошения; 10 — вакуум-насос; 11- кипятильник.

					Осушка в барботажных абсорберах	Лист
						61
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

4.4 Ингибирование гидратообразования

Под воздействием ингибиторов нарушаются структурные соотношения между молекулами воды и в результате изменяется энергия взаимодействия между ними. Следствием этого является снижение давления паров воды над ее поверхностью. Давление паров воды, в которой растворен ингибитор, можно определить экспериментально или вычислить с помощью уравнений, описывающих термодинамические свойства растворов. Располагая уравнением, описывающим зависимость давления паров воды в присутствии ингибитора от температуры и его концентрации, можно вычислить с достаточно высокой для технологических расчетов точностью изменение равновесных параметров процесса гидратообразования.

На практике в качестве ингибиторов используются спирты и электролиты. Ингибиторы гидратообразования должны удовлетворять следующим требованиям: 1) как можно больше понижать температуру гидратообразования; 2) не вступать в реакцию с компонентами газо-жидкостного потока и не образовывать твердого осадка; 3) не повышать токсические свойства газов и продуктов сгорания; 4) не вызывать коррозию арматуры и трубопроводов; 5) полностью растворяться в воде и легко регенерироваться; 6) иметь низкую вязкость и давление паров; 7) иметь низкую температуру замерзания; 8) иметь низкую стоимость и быть доступными.

Ингибирование гидратообразования является одним из наиболее старых и наиболее распространенных способов борьбы с гидратами.

Первые рекомендации по использованию ингибиторов для борьбы с гидратами в трубопроводах были даны Гаммершмидтом.

					Ингибирование гидратообразования	Лист
						62
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

В результате обработки многочисленных экспериментальных данных, полученных для различных ингибиторов, Гаммершмидт предложил для гидратов природного газа эмпирическую формулу:

$$\Delta T = \frac{KX}{M(100-X)} \quad (4.4.1)$$

где ΔT —снижение температуры гидратообразования; K — константа, зависящая от типа конкретного ингибитора; X — концентрация ингибитора, % (масс); M — молекулярная масса ингибитора.

Ниже приведены значения K для нескольких «ингибиторов»:

Таблица 4.4.1

Ингибитор	K
Метанол, этанол, изо-пропанол, аммиак	1228
Хлористый натрий	1220
Этиленгликоль, пропиленгликоль	2195
Диэтиленгликоль	2425

Многолетний опыт использования формулы Гаммершмидта для природных газов месторождений США подтвердил целесообразность ее применения для технологических расчетов. Вместе с тем, необходимо отметить, что для тех природных газов месторождений СССР, состав которых заметно отличается от состава, используемого Гаммершмидтом[20], расхождения между вычисленными и опытными значениями ΔT заметно увеличиваются.

Следует отметить, что уравнение (4.4.1) не учитывает количество ингибитора, насыщающего газовую фазу, и может использоваться с достаточной точностью только для ингибиторов с низким давлением насыщенного пара.

					Ингибирование гидратообразования	Лист
						63
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

В результате многочисленных исследований в качестве ингибиторов гидратообразования были рекомендованы и использовались растворы хлористого натрия, этанола и аммиака, растворы хлористого кальция и метанола, гликолей и углеводородных жидкостей. Предложенные в 30—40-х гг. способы определения необходимого количества «ингибитора» позволяли вести борьбу с гидратами при давлениях до 3000—5000 кПа в интервале температур 268—285 К. Существующие способы расчетов позволяли определять лишь допустимую концентрацию ингибитора в водном растворе, что приемлемо только для нелетучих ингибиторов.

					Ингибирование гидратообразования	Лист
						64
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

5. Классификация ингибиторов газовых гидратов.

Газогидрат в таких системах как добыча, сбор, промысловая подготовка и транспортировка газ является типичным технологическим осложнением, особенно в условиях северных месторождений (см. диаграмму 5.1). Поэтому при эксплуатации месторождения нужно предпринимать методы по борьбе с газовыми гидратами. Сам термин “борьба с гидратами” применяется в литературе довольно часто и является наиболее общим, так как включает в себя как предотвращение процесса гидратообразования (либо отложения гидратов), так и технологические мероприятия согласно ликвидации (то есть по разложению, удалению и пр.) газовых гидратов, возникших в коммуникациях.

Для борьбы с газогидратами разработаны различные способы (классификация на рисунке 5.2), так же и способы, использующие химические реагенты. Подобные реагенты называют антигидратными, либо ингибиторами газогидратов (рис. 5.3). Ингибиторы газовых гидратов разделяют на ингибиторы гидратообразований и ингибиторы гидратоотложений (подразделение основано на механизмах действия ингибиторов).



Рис. 5.1 Газопромысловые системы, в которых возможны техногенные гидратообразования

					Классификация ингибиторов газовых гидратов.	Лист
						65
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

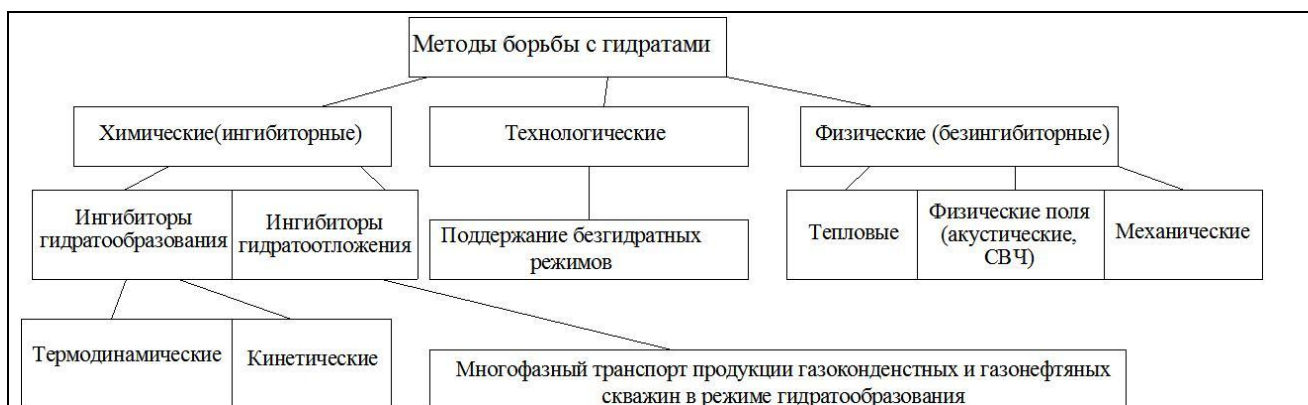


Рис. 5.2 Методы борьбы с техногенным гидратообразованием в газопромысловых и газотранспортных системах



Рис.5.3 Классификация ингибиторов гидратов

					Классификация ингибиторов газовых гидратов.	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		66

Под ингибиторами гидратообразований подразумевают вещества, которые или меняют термобарические условия формирования гидратов (ингибиторы в термодинамическом значении либо термодинамические ингибиторы), или каким-то способом воздействуют в скорость формирования гидратов в газожидкостном потоке (кинетические ингибиторы).[17]

По началу, в отечественном производстве использовался термина “антифриз”, который был заменён термином “ингибитор”. Можно отметить, что термин “антифриз” в будущем может снова использоваться на стадии разработок северных газовым месторождений, при этом в системах сбора газа (это обусловлено уменьшающимся производительностью шлейфов и падения давления до 1,5 МПа и ниже) возникнет новое для газовой промышленности технологическое осложнение — ледообразование.

Принцип работы термодинамического ингибитора гидратообразований состоит в понижении термодинамической активности вод в водном растворе и тем самым, в изменении равновесных условий формирования газогидратов. В качестве этих ингибиторов применяют водные растворы электролитов и неэлектролитов. Но при этом есть такие вещества, которые понижают активность воды в водном растворе и при этом участвуют в формировании смешанного газогидрата. По этой причине для подобных веществ обнаруживается порог их ингибирующего воздействия (т.е. приступая с определенной концентрацией ингибитора в водной фазе условия гидратообразования почти прекращают изменяться). [16].

Ингибиторы образования гидратов - это вещества, сильно изменяющие (сдерживающие) скорость формирования газогидратов. К ним можно отнести некоторые водорастворимые полимеры и ПАВ.

					Классификация ингибиторов газовых гидратов.	Лист
						67
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Классификация ингибиторов образования гидратов можно назвать условной. некоторые неэлектролиты — ингибиторы газогидратов в термодинамическом значении - считаются катализаторами (активаторами) процесса образования гидратов. Наиболее простой пример — метанол. Не принимая во внимание момент, что некоторые термодинамические ингибиторы так же считаются катализаторами процесса гидратообразования, приводит к неточностям при установлении равновесных условий образования гидратов присутствии ингибиторов.

Ингибиторы, это вещества, которые изменяют консистенцию массы гидрата, делая массу более текучей, из-за диспергирования газогидратов в газожидкостном потоке). Так же, эти вещества изменяют условия адгезии газогидратов ко внутренним поверхностям коммуникаций, это предупреждает отложения газогидратов ко внутренней стенке трубопровода.[18]

По составу ингибиторы можно разделить на простые и смешанные (состоят из нескольких веществ). Компоненты смешанных ингибиторов увеличивают антигидратную активность реагентов.

Так же, ингибиторы можно разделить по характеру своего действия. Они делятся на одноцелевые (простые) и многоцелевые (комплексные). Многоцелевые ингибиторы не только обладают антигидратными свойствами, но и антикоррозийными, предотвращают солепарафиноотложения и способствуют выносу жидкостей из забоя скважины.

Возникновение и увеличение набора многоцелевых ингибиторов обуславливается технологическими факторами.

Так же, многие ингибиторы газогидратов можно отнести к осушителям газов, то есть к абсорбентам, например, гликоли. В некоторых случаях к абсорбентам (осушителям) относят и метанол. Сжатый природный газ насыщается метанолом, из-за его высокой растворимости, но при этом точка

					Классификация ингибиторов газовых гидратов.	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		68

росы газа по водной фазе при этом не изменяется.

При выборе нужного ингибитора газогидратов нужно учитывать факторы:

- геологическую, физико-географическую и климатическую условия месторождений;
- технологическую особенность ингибиторов, допускаемую к использованию на месторождении, способностей использования разработок рециркуляции ингибиторов;
- коррозионную активность основного реагента, входящего в состав ингибитора газогидратов;
- сопоставимость ингибитора с пластовой минерализованной водой и с иными реагентами при разработке составов многоцелевого направления, например, при разработке комплексных ингибиторов коррозии, парафиноотложения и гидратообразования, или составов для выноса пластовой воды из скважин или шлейфов, одновременно обеспечивающих предотвращение гидратообразования;
- вероятность формирования собственного производства ингибитора возле месторождения с применением компонентов природного газа в качестве сырья, к примеру изготовление метанольного продукта способом неполного окисления кислорода воздуха;
- ожидаемый (планируемый и/или расчетный) и фактический удельный расход ингибитора на промысле и соответствующие технико-экономические характеристики с учетом дополнительных расходов на содержание реагентов, формирование дополнительных резервов и утилизацию промстоков;
- свойства изготовления ингибитора необходимого состава и его распределения по пунктам ввода и те препятствия, которые появляются при автоматизации и регулировке процесса ингибирования;

					Классификация ингибиторов газовых гидратов.	Лист
						69
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

- класс токсичности и соблюдение мер безопасности, требуемых при использовании реагента;
- вероятность и рациональность восстановления отработанных растворов ингибиторов и подбор подходящей технологического метода восстановления;
- пути утилизации отработанных растворов ингибиторов, не подлежащих восстановления, с целью обеспечения постоянно повышающихся требований к охране окружающей среды (воздушного бассейна); обезвреживание промстоков и их закачивание в поглощающие горизонты с учетом особенностей охраны геологической среды.

Это вопросы, которые появляются и требуют решения при конструировании систем обустройства газового месторождения, при реконструкциях и модернизациях работающего промыслового оборудования, при изменениях технологических процессов обработки газа, а кроме того при анализе возможностей перехода на новые ингибиторы гидратообразования.[19]

С целью последующего наиболее определенного разбора ингибиторов гидратов распределим их на 3 укрупненных класса.

1. Традиционные термодинамические ингибиторы, которые поначалу в отечественной газовой индустрии называли антифризами в соответствии с аналогичностью с веществами, предотвращающими замерзание водной фазы. Эти вещества, растворяются в воде и меняют при этом активность воды в водном растворе, и далее смешивает трехфазное равновесие “газ-водная фаза-газогидраты” в сторону наиболее низкой температуры (при постоянном давлении газовой фазы). К таким ингибиторам относят алифатический спирт, гликоль и водные растворы неорганических солей.

2. Кинетические ингибиторы образования гидратов, предотвращающие на определенное период процедуру нуклеации (зародышеобразования)

					Классификация ингибиторов газовых гидратов.	Лист
						70
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

газогидратов и сильно сдерживающие развитие жизнеспособных центров кристаллизации. В последнее время наметилась некоторая активность при изучении кинетики образования гидратов при добавлении добавок разных веществ, что поможет найти замену термодинамическим ингибиторам (по технико-экономическим и экологическим соображениям).

3. Реагенты, задерживающие развитие газогидратных агломератов из-за частичной блокировки жидкой водной фазы, устраняя контакт “газ-вода”, обеспечивая тем самым многофазный транспорт продукции скважин в режиме образования гидратов. Так же эти вещества называют антиагломераты. По существу, речь идет о процессе в трубопроводах трехфазных систем: газовая, водная и газоконденсатная (нефтяная) фазы, в режиме формирования эмульсии типа “вода в масле” из-за внедрения специальных реагентов в систему. для данного класса ингибиторов сложно осуществить грань между ингибиторами образования гидратов и ингибиторами отложения гидратов.

Последние два класса “новых” ингибиторов гидратов часто объединяют термином низкодозируемые гидратные ингибиторы LDHI (low dosage hydrate inhibitors), имея в виду, что удельные нормы их расхода могут быть на порядок ниже норм расхода традиционных термодинамических ингибиторов гидратообразования.[19]

					Классификация ингибиторов газовых гидратов.	Лист
						71
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

5.1 Определение необходимого количества ингибитора

Необходимое количество ингибитора определяется двумя составляющими: количеством ингибитора, необходимым для получения его водного раствора заданной концентрации, обеспечивающей снижение температуры гидратообразования, и количеством ингибитора, необходимым для насыщения газа. Обычно давление паров над растворами электролитов ниже давления паров чистой воды, конденсирующейся из газового потока, поэтому количеством ингибитора-электролита, переходящего

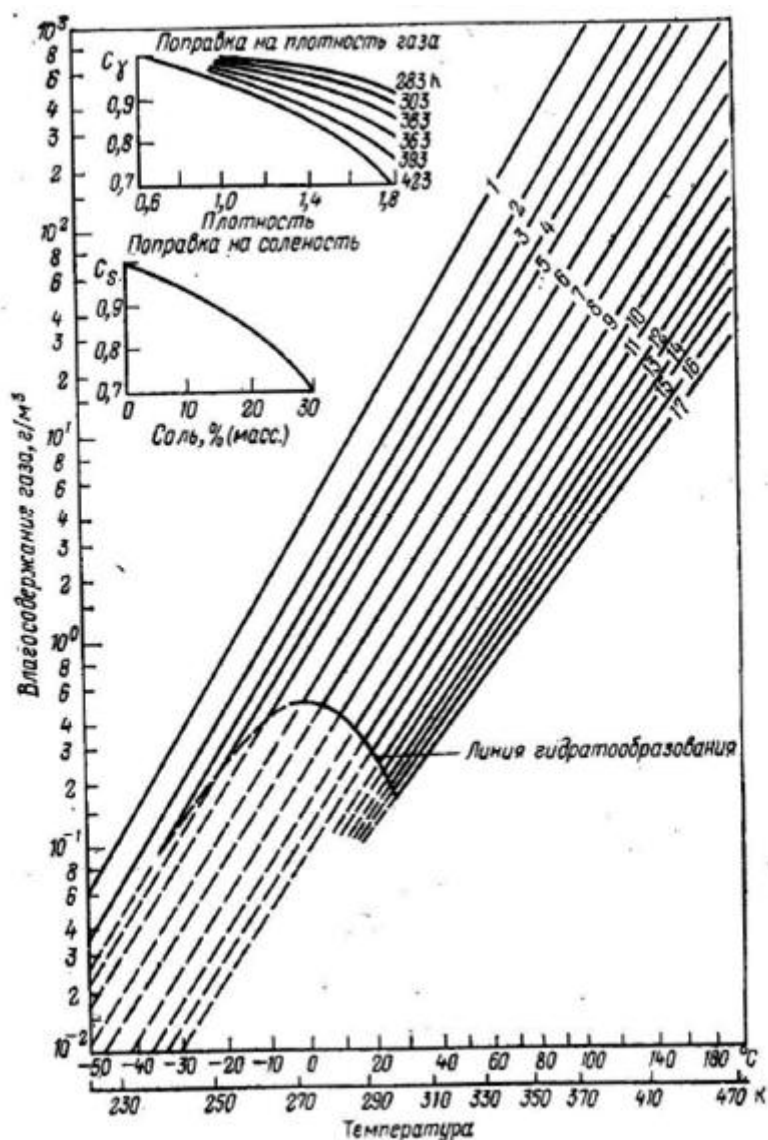


Рис.5.1.1 Диаграмма для определения влагосодержания природных газов.

					Определение необходимого количества ингибитора	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		72

$P \cdot 10^3$, кПа; 1-0,1 ; 2-0,2; 3-0,3; 4-0,4; 5-0,6; 6-1; 7-2; 8-3 ; 9-5; 10-10; 11-20; 12-30; 13-50; 14-70.

В паровое состояние, можно пренебречь. При использовании спиртов этой величиной уже пренебречь нельзя. Удельный расход ингибитора электролита g_s , можно определить из соотношения [23]:

$$g_s = (W_1 - W_2)K / (C - K) \quad (5.1.1.)$$

C - концентрация вводимого ингибитора, % (масс.) (заданная величина); K - концентрация выводимого ингибитора, %(масс.) (определяемая величина); W_1 - влагосодержание газа в точке ввода ингибитора, г/нм³; W_2 – влагосодержание газового потока при условиях вывода ингибитора, г/нм³.

При этом необходимо знать суммарное количество жидкой и паровой влаги в газовом потоке. При отсутствии сепарации влаги из газового потока до места ввода ингибитора величина W_1 определяется из пластового условия. Для предупреждения образования гидратов в магистральном газопроводе, введенном в эксплуатацию, необходимо знать количество «строительной» воды, оставшейся в газопроводе после его продувки и ввода в эксплуатацию. Влагосодержание газа определяется по кривым (рис. 5.1.1). [24]

					Определение необходимого количества ингибитора	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		73

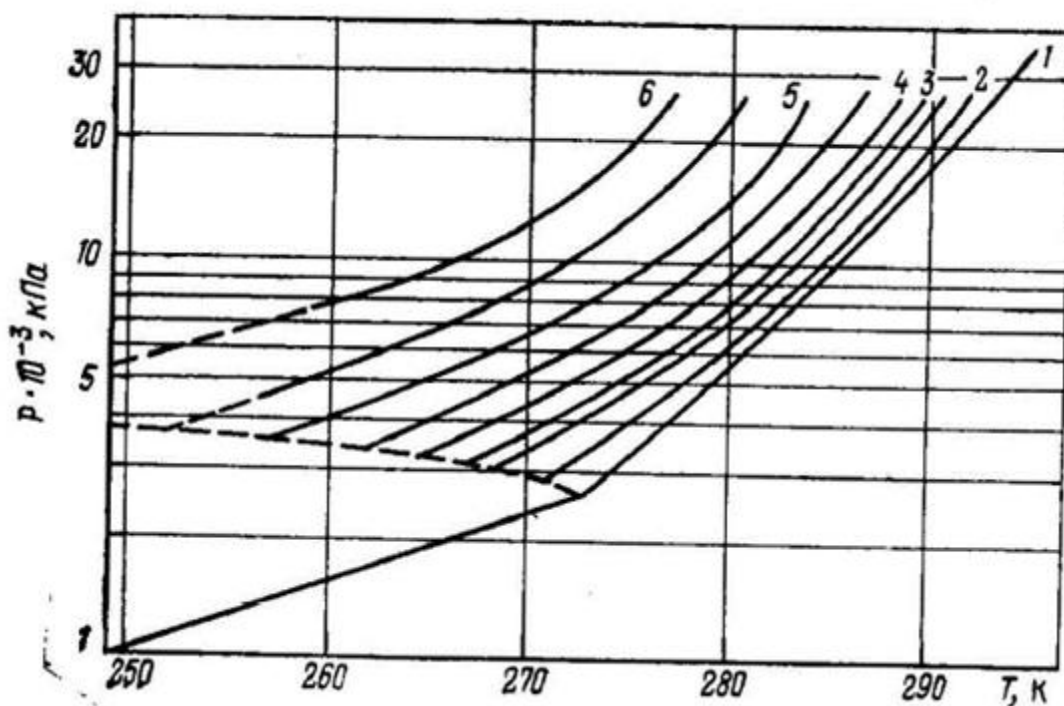


Рис.5.1.2 Условия образования гидратов метана при их ингибировании растворами хлористого кальция.

1-без ингибитора, 2-5%(масс.) раствора хлористого кальция, 3-10%, 4-15%,5-20%,6-25%.

Величина K зависит от давления, состава газа, желаемого значения ΔT и может быть определена графически (рис. 5.1.2. —5.1.6) или рассчитана по уравнению (5.1.2) [25]:

$$K = \Delta T / \left(\frac{B}{M} + \Delta T \right) \quad (5.1.2)$$

ΔT - требуемое снижение температуры гидратообразования; B – константа; M – молекулярная масса ингибитора.

На рис. 5.1.2. —5.1.6. точки пересечения изобар с кривой 1 соответствуют температуре образования гидрата газа из чистой воды. Точки пересечения изостер (K) с изобарами (P) определяют температуру гидратообразования газа из раствора ингибитора.

					Определение необходимого количества ингибитора	Лист
						74
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Кривая AD характеризует зависимость температуры замерзания раствора ингибитора. Располагая такими графиками, можно определить условия начала гидратообразования газа в системе при заданном давлении или температуре, необходимую концентрацию раствора ингибитора при изменении параметров во времени, а также максимально возможное снижение температуры газового потока и т. д.

При определении удельного расхода ингибиторов, имеющих давление паров выше, чем у воды (спиртов),

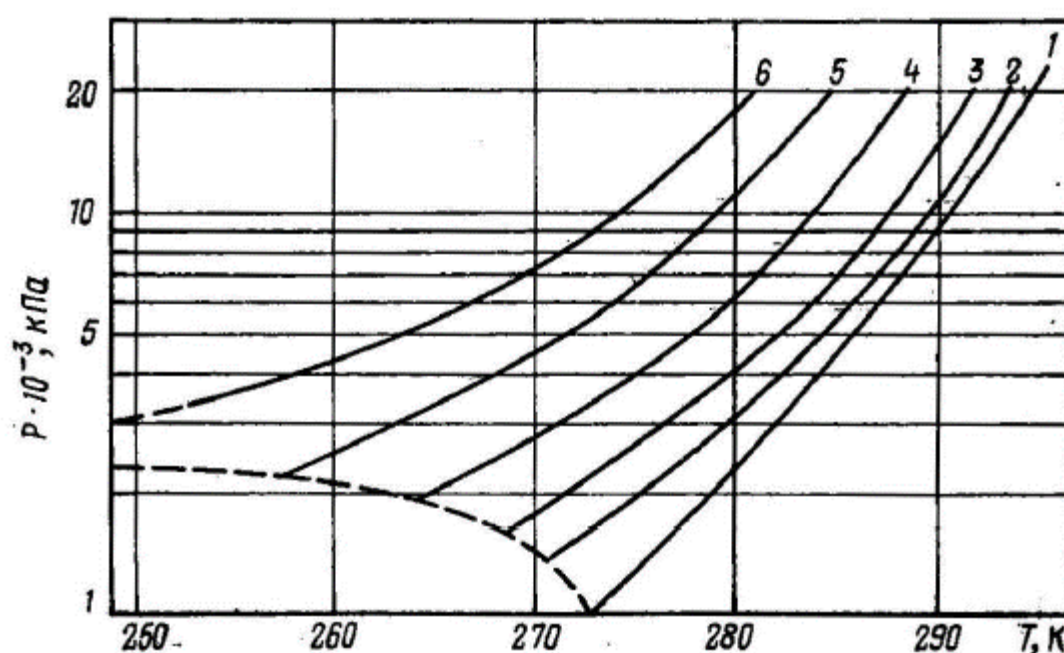


Рис. 5.1.3. Условия образования гидратов природного газа (относительная плотность 0,6 г/см³) при их ингибировании растворами хлористого кальция.

1-без ингибитора, 2-5%(масс.) раствора хлористого кальция, 3-10%, 4-15%, 5-20%, 6-25%.

					Определение необходимого количества ингибитора	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		75

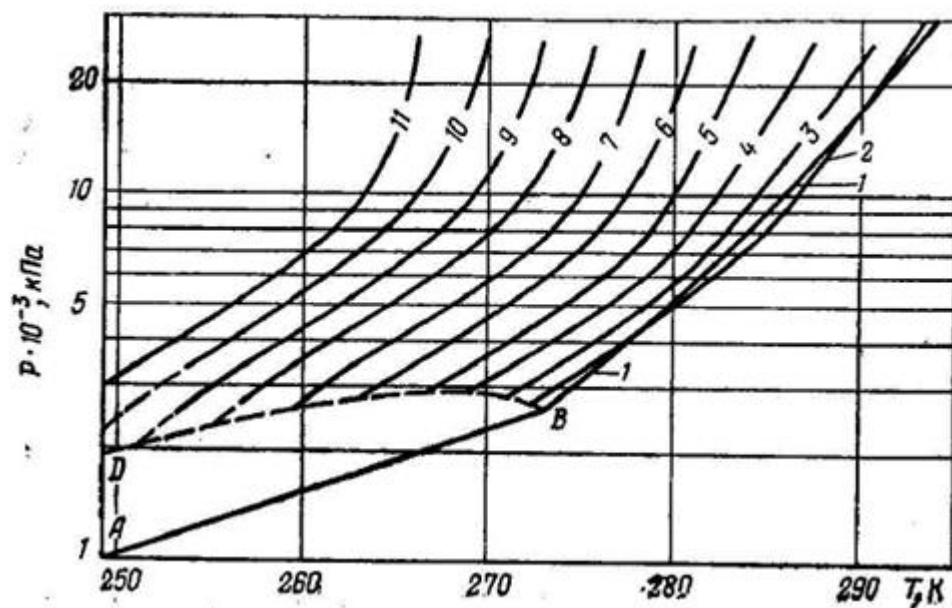


Рис. 5.1.4. Условия образования гидратов метана при их ингибировании растворами метанола.

1-без ингибитора, 2-1%-ный по массе раствора метанола, 3-5%, 4-10%, 5-15%, 6-20%, 7-25%, 8-30%, 9-35%, 10-40%; 11-45%-ный.

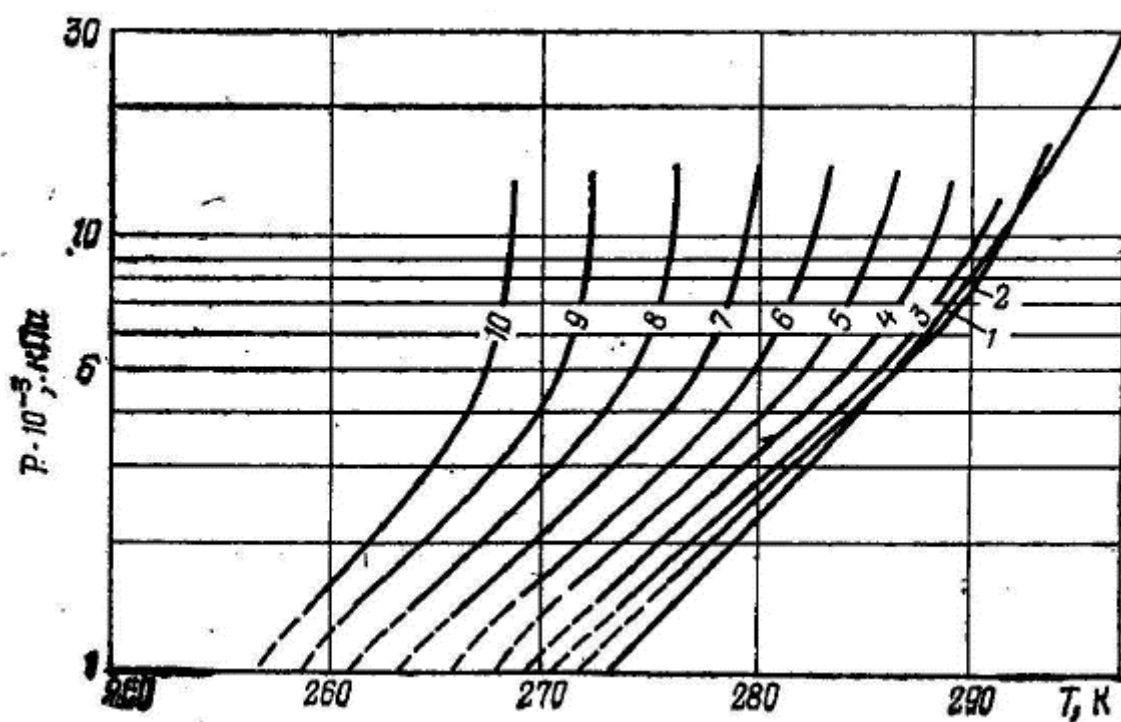


Рис. 5.1.5. Условия образования гидратов природного газа (относительная плотность 0,6) при их ингибировании растворами метанола.

					Определение необходимого количества ингибитора	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		76

1-без ингибитора, 2-1%-ный по массе раствора метанола, 3-5%, 4-10%, 5-15%, 6-20%, 7-25%, 8-30%, 9-35%, 10-40%.

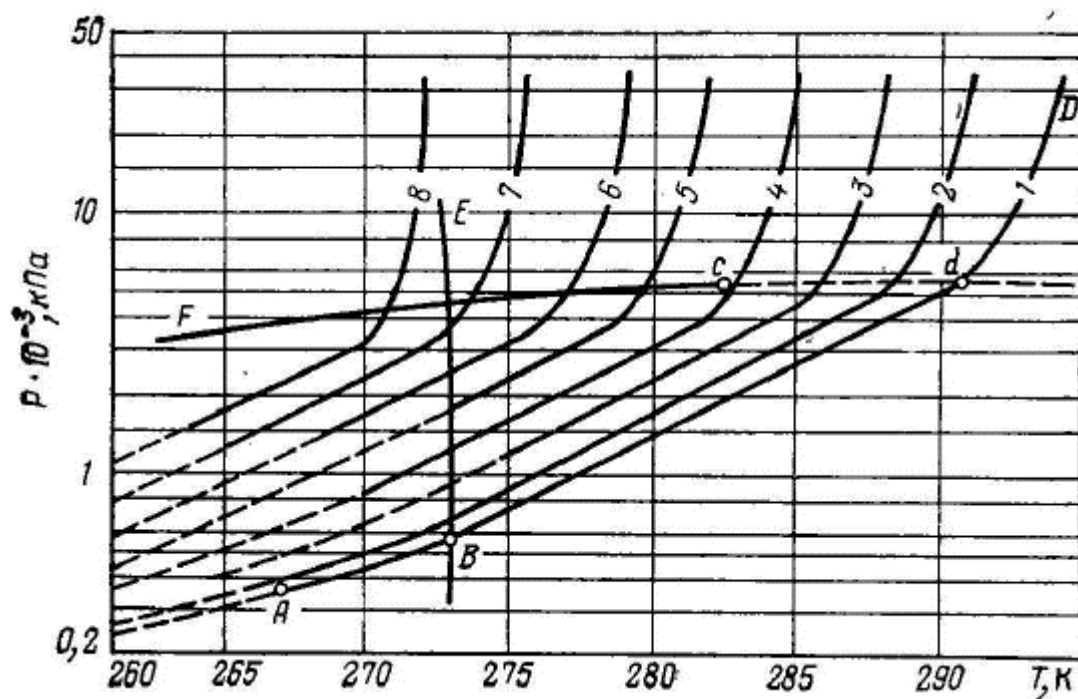


Рис. 5.1.6. Условия образования гидратов этилена при их ингибировании естественными электролитами:

					Определение необходимого количества ингибитора	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		77

1-без естественного электролита, 2-5%-ный по массе естественного электролита, 3-10%, 4-15%, 5-20%, 6-25%, 7-30%, 8-35%.

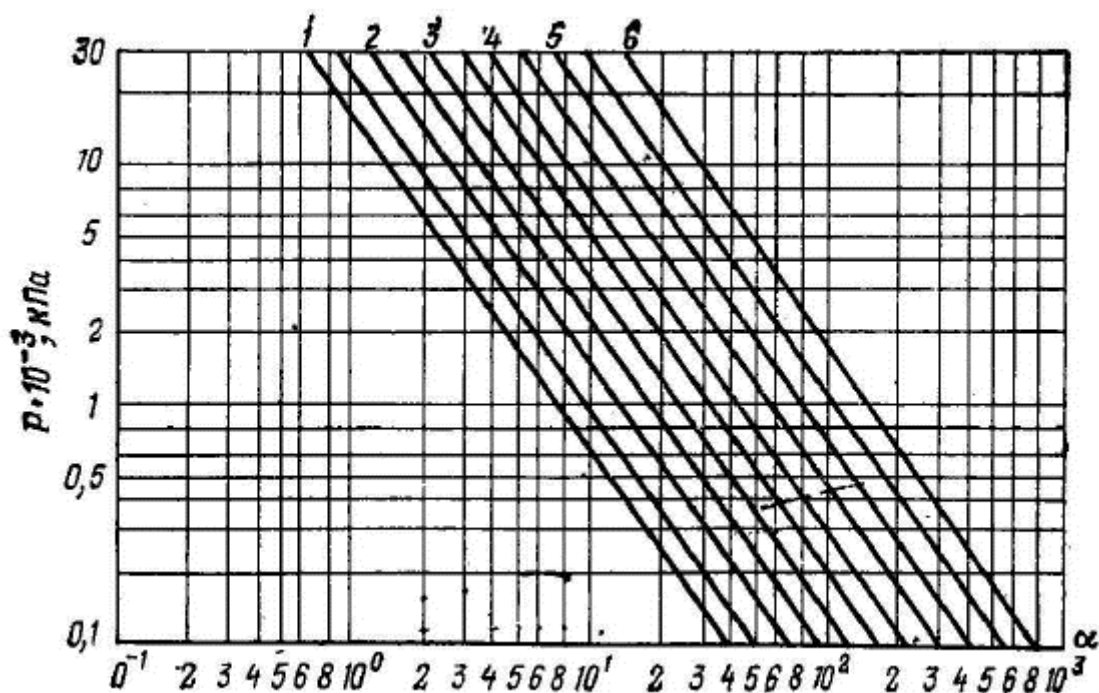


Рис. 5.1.7. Зависимость коэффициента α от давления и температуры:

1-243 K; 2-253 K; 3-263K; 4-273K; 5-283K; 6-293K.

Необходимо учитывать количество ингибитора, переходящего в газовую фазу, для создания равновесных соотношений.

Удельный расход метанола q_c (г/нм³) для предупреждения гидратообразования при заданных концентрациях вводимого (C) и выводимого (K) растворов определяется из уравнения:

$$q_c = \frac{(W_1 - W_2) \cdot K}{C - K} + K \cdot 10^{-3} \cdot \alpha + q_k \cdot \beta \quad (5.1.3.)$$

Где α – количество метанола, переходящего в газовую фазу при заданной концентрации его в водном растворе в зависимости т давления и температуры, находится графически (рис. 4.7.7.); β – растворимость ингибитора в углеводородном конденсате, ед. массы, $0,51 \cdot 10^{-2}$; q_k – количество конденсата, извлекаемого из газа, г/м³.

					Определение необходимого количества ингибитора	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		78

5.2 Способы и место подачи ингибитора в поток газа

Эффективность предупреждения гидратообразования зависит от правильного определения места ввода ингибитора и от обеспечения равномерного контакта ингибитора с газо-жидкостным потоком в трубопроводах или в технологических аппаратах. Ингибитор всегда должен вводиться до места возможного образования гидратов. Для определения времени и места ввода ингибитора необходимо знать состав газа, его плотность, равновесные условия гидратообразования, изменение давления, температуры и влагосодержания газа по трассе движения. Подробно этот вопрос рассмотрен в .

Гидраты образуются и накапливаются в условиях насыщения газа влагой в любой точке, где температура ниже температуры гидратообразования: в продуктивном пласте до ввода в разработку месторождения (газогидратные залежи), в призабойной зоне пласта — в низко- температурных газовых залежах, в стволе работающей или простаивающей скважины, в технологических газопроводах и аппаратах системы обустройства газового или нефтяного месторождения, в магистральных газопроводах, в городских газораспределительных системах в условиях Крайнего Севера. Гидраты образуются в си схемах обустройства, подземных газохранилищ и газоперерабатывающих заводов.

Ингибитор целесообразно вводить постоянно в места возможного образования гидратов. Максимальный эффект достигается при вводе ингибитора в диспергированном состоянии под давлением через специальные форсунки. При этом обеспечивается насыщение ингибитором как газовой фазы, так и водного раствора.

Обычно используются форсунки простых конструкций, которые можно изготовить в производственных мастерских [26]. Форсунки с диаметром сечения от 0,15 до 1 мм при перепаде давления от 500 до 6000 кПа обеспечивают расход

					Способы и место подачи ингибитора в поток газа	Лист
						79
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

ингибитора от 1 до 75 кг/ч, что вполне достаточно в промысловых условиях для предупреждения гидратообразования.

Токсические свойства метилового спирта, засоление почв при сбросе растворов электролитов, а также необходимость повышения эффективности использования ингибиторов — все это потребовало разработки систем регенерации отработанных растворов метанола и электролитов. Эти разработки успешно применяются при эксплуатации северных месторождений природного газа.[18]

Следует отметить, что подавляющее число исследований по ингибированию процессов гидратообразования проведено с природным газом или его отдельными компонентами. Лишь в последние годы в связи с запросами нефтехимической промышленности появились работы по ингибированию гидратов олефинов, в частности этилена. Так, в [27] представлены исследования по ингибированию гидратов этилена с помощью смешанного ингибитора — эфи́ро-альдегидной фракции (побочный продукт в производстве синтетического этилового спирта). Она содержит [в %(масс.)]: 63,3% этилового спирта; 33,0% диэтилового эфи́ра, 0,3% ацетальдегида и 3,4% воды. Эксперименты, проведенные с пропаном и природным газом, также показали, что по своему ингибирующему эффекту эфи́ро-альдегидная фракция не уступает метиловому спирту и хлористому кальцию.

В 50—60-е гг. появились технологические и транспортные системы с высоким давлением газа, достигающим 5000—30000 кПа. В этот период были выполнены исследования, позволившие разработать методы предупреждения образования гидратов при давлениях до 35000 кПа с учетом количества ингибитора, насыщающего газовую фазу. [24]

В результате этих исследований были получены количественные зависимости коррозионной активности растворов хлоридов и разработана

					Методика определения мест накопления жидкости в полости газопровода	Лист
						80
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

технология приготовления бескоррозионных растворов путем их обезкислороживания.

Исследованию предупреждения образования гидратов с помощью растворов электролитов посвящены работы. В работе [28] дана классификация электролитов по интенсивности их ингибирующего воздействия и разработана методика аналитического определения эффективности ингибиторов в зависимости от состава газа, давления и концентрации раствора ингибитора.

Гликоли нашли широкое применение в качестве сорбентов влаги при осушке газа; при их использовании точка росы понижается до 250—230 К. Гликоли легко регенерируются и характеризуются малыми потерями из-за низкого давления их паров, однако в качестве ингибиторов гидратообразования они не нашли широкого применения в промышленности из-за высокой вязкости.

Для борьбы с гидратами при добыче и промысловой переработке газов, а в аварийных ситуациях и при магистральном транспорте наиболее широко используется метиловый спирт, который имеет ряд преимуществ перед другими ингибиторами: 1) высокую степень понижения температуры гидратообразования (при $P=\text{const}$); 2) низкую температуру замерзания водных растворов; 3) высокую растворимость в воде; 4) низкую вязкость водных растворов; 5) возможность регенерации; 6) низкую коррозионную способность; 7) доступность и относительно низкую стоимость.

К недостаткам использования метанола относятся его высокая токсичность и летучесть.

Наряду с метанолом-ректификатом в качестве ингибитора гидратообразования в промышленности находит все более широкое использование метанол-сырец, который является не менее эффективным ингибитором, однако менее дефицитен и более дешев (на 30%). [29]

					Методика определения мест накопления жидкости в полости газопровода	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		81

Перемещение газодобывающих центров в районы Сибири и Крайнего Севера привело к вскрытию охлажденных залежей, эксплуатация скважин на которых осуществляется с вводом ингибиторов гидратообразования в призабойную зону пласта, где она контактирует с цементным камнем. Концентрированный метанол, контактируя в призабойной зоне пласта с цементным камнем, дегидратирует его, значительно понижая механическую прочность цемента. [26] Разрушение цементного кольца в призабойной зоне при циклической подаче метанола приводит к нарушению герметичности и устойчивости скважин, формированию межпластовых перетоков газа и воды и т. д. Метанол разрушает также и цементирующее вещество гранулярных пород призабойной зоны, что сопровождается интенсивным выносом песка в скважину. В результате экспериментальных исследований было установлено, что прочность песчаных слабосцементированных кернов, выдержанных в течение 30 суток при температуре 283 К в 96%-ном растворе метанола, снижается в 2—5 раз. Выдерживание образцов цементного камня в концентрированном метаноле в течение 30 суток сопровождается полной потерей прочности камня. С повышением давления время потери прочности цементного камня при воздействии метанола снижается. За тот же срок выдерживание в 30%-ном растворе хлористого кальция приводит к снижению прочности керна в 2—3 раза. С целью предупреждения разрушения цементного камня был предложен ингибитор гидратообразования, состоящий из CH_3OH , CaCl_2 и H_2O (10:20:70). [26]

Наряду с исследованиями влияния отдельных ингибиторов гидратообразования на прочность цементного камня и пород была изучена и эффективность смесей различных ингибиторов. В частности, были изучены смеси метанола и хлористого кальция и выбрана оптимальная смесь ингибиторов, удовлетворяющая работе в условиях Севера: 30%-ный раствор хлористого кальция [80—90% (масс.)] и чистый метанол [10—20% (масс.)]. [30]

					Методика определения мест накопления жидкости в полости газопровода	Лист
						82
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Контролируя плотность вводимого и отработанного раствора, можно определить периодичность его ввода в призабойную зону пласта или скорость ввода в газовый поток на устье скважины.

Наряду с метанол-хлоркальциевыми смесями был разработан комплексный ингибитор для одновременного предупреждения коррозии и аппаратов и трубопроводов, и ингибирования гидратообразования природного газа, содержащего сероводород.[31]

					Методика <i>определения мест накопления жидкости</i> в полости газопровода	Лист
						83
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

5.3 Методы непосредственного воздействия на параметры гидратообразования

В промысловой практике используются, кроме приведенных выше, и другие методы предупреждения гидратообразования или воздействия на уже образовавшийся гидрат. К их числу относятся: 1) понижение давления в системе ниже давления гидратообразования при заданной температуре; 2) поддержание температуры газового потока выше температуры гидратообразования при заданном давлении.

Способ понижения давления применяется иногда в системах промыслового сбора попутного нефтяного газа при подаче его от установок сепарации к головной компрессорной станции. [24] При большой длине магистральных газопроводов этот способ нерентабелен и используется только в аварийных ситуациях.

Способ повышения и поддержания температуры газового потока выше температуры образования гидрата применяется при кратковременном периодическом образовании гидратов на дроссельных устройствах в технологических трубопроводах системы обустройства газопромыслов, а также при аварийных закупорках скважин гидратами. [24]

Подогрев газа может осуществляться открытым огнем или горячей водой и паром. [32] При современных объемах добычи и транспорта газа методы понижения давления и повышения температуры не находят широкого применения. Необходимо также отметить метод снижения адгезии кристаллогидратов к поверхности технологических аппаратов и трубопроводов. Хотя этот метод и является паллиативным (гидраты образуются, но уносятся газовым потоком), в ряде случаев он находит применение.

Для снижения адгезии используются, как правило, гидрофобные покрытия, например, тяжелые компоненты природных газов — углеводородные

					Методы непосредственного воздействия на параметры гидратообразования	Лист
						84
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

конденсаты и легкие нефти [33], а также молекулярные пленки на основе кремнийорганических соединений и др. [18]

Легкие нефти использовались для предупреждения накопления гидратов в скважинах некоторых газоконденсатных месторождений. Однако данный метод не нашел широкого применения в промышленности, так как при этом процесс образования гидратов не исключается, а лишь перемещается в места, более удобные для ликвидации гидратных пробок. Кремнийорганические гидрофобные покрытия также не нашли практического применения из-за высокой стоимости и сложной технологии их нанесения на внутренние поверхности аппаратов и трубопроводов.

					Методы непосредственного воздействия на параметры гидратообразования	Лист
						85
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

5.4 Методика определения мест накопления жидкости в полости газопровода

Непрерывное контролирование режима работы трубопроводы допускает управлять параметрами гидравлического состояния: динамики изменений давлений газа в контрольных точках, продуктивность трубопровода, температурные режимы, изменения компонентных составов газа. Так же, зная о рельефе трассы газопровода и его технических параметров, можно найти места нахождения загрязнения, а также их влияния на режимы эксплуатации трубопровода.

- определение гидравлической производительности трубопровода и приблизительного размера загрязнений его площадей;
- определение зон возможного накапливания жидкости;
- распознавание наиболее нижней точки газопровода в ловушке жидкости, что считается более возможной точкой накапливаемой жидким загрязнением (переходы через естественные преграды).

Использование методик расчётов коэффициента гидравлической эффективности и определения размера загрязнения на трубопроводе обуславливается соответствующими факторами:

- при проведении расчетов в основе методов и уравнений стационарного движения газа по трубопроводу имеют место существенные погрешности при установлении коэффициентов гидравлической эффективности;
- сложностью установления коэффициентов гидравлической эффективности зон сложных газотранспортных систем в том случае, когда расходование газа измеряется в целом согласно всей системе;
- отсутствием конкретных и недорогих способов установления объема жидких загрязнений в трубопроводе.

Методика дает возможность подсчитать:

					Методика определения мест накопления жидкости в полости газопровода	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		86

- значение коэффициента гидравлической эффективности трубопровода - показателя относительной загрязненности газопровода;
- значение количества загрязнений в полости трубопроводов - показателя абсолютной загрязненности участка трубопровода.

На графиках 5.4.1 и 5.4.2 показаны кривые изменения температур газа, ТТР по углеводородам и температуры образований гидратов для действующего участка трубопровода. Области образований жидких отложений будут соответствовать участкам трубопровода, на которых температура точки росы выше температуры газа, а образование газогидратов - участкам, где температура гидратообразования выше температуры газа.

По этим данным можно понять где собирается жидкость.

По графикам 5.4.1 и 5.4.2 можно понять, что образования газогидратов допустимо по всей протяженности исследуемого участка, так как температура формирования газогидратов выше чем температура газа.

Наиболее четкое установление зон дислокации жидкости в полости трубопровода реализовывают посредством поиска наиболее низких зон по магистрали трубопровода.

Подобные зоны находят на основании анализа продольного профиля магистрали, который создают при помощи геодезических методов на стадиях инженерных исследований для проектируемых трубопроводов либо на стадиях паспортизации для ранее созданных трубопроводов.

Для создания продольного профиля трассы трубопровода используют геодезические приборы: теодолиты, тахеометрические рейки, системы GPS.

Для примера приведён продольный профиль трассы (рис. 5.4.3). По профилю видно, что на магистрали трубопровода есть несколько пониженных точек в виде естественных преград. Они являются точками возможного

					Методика определения мест накопления жидкости в полости газопровода	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		87

скоплений жидкостей в полости трубопровода, так называемые естественные ловушки жидкостей.

Сравнение сведений рисунков 5.4.1, 5.4.2 и 5.4.3 предоставляет возможность выяснить по длине газопровода положение зон вероятного гидратообразования и пониженных мест газопровода - ловушек - в которых накапливается жидкости и грязи.

По графику 5.4.3 видно две зоны скапливания жидкости.

Предварительный комплекс расчетов дает возможность определить при помощи продольного профиля магистрали естественные ловушки, в которых более целесообразно осуществить врезку приборы для откачивания жидкости.

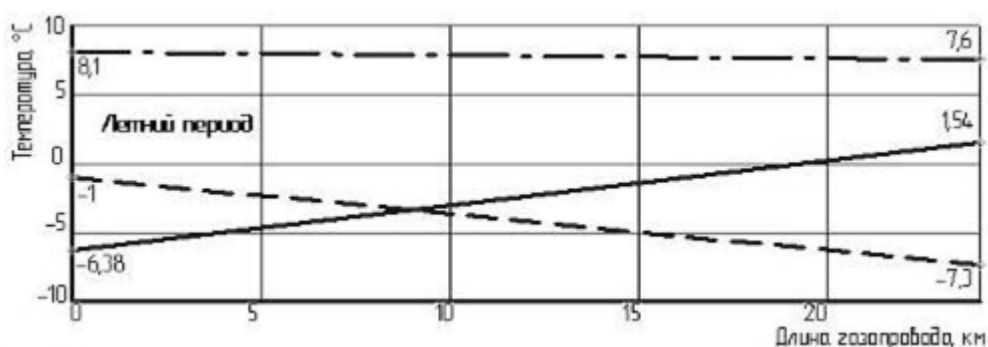


Рисунок 5.4.1. График изменения температур газа

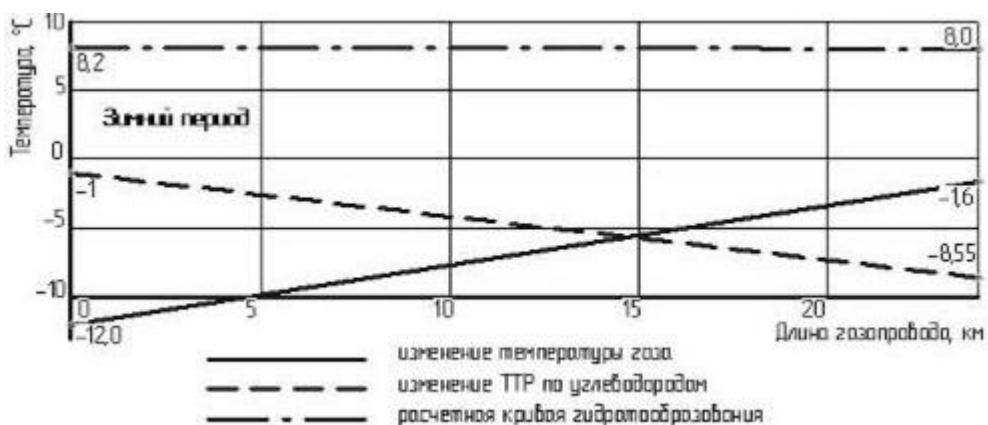


Рисунок 5.4.2. График изменения температур газа

					Методика определения мест накопления жидкости в полости газопровода	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		88



Рисунок 5.4.3. График кривых изменений температуры газа, температуры точек росы, условий гидратообразования в действующем газопроводе и упрощенный план-профиль трассы газопровода.

Для установки устройства для откачивания жидкости из полости пониженного участка используют геодезические методы точного определения самого низкого места при помощи тригонометрического или геометрического нивелирования.

					Методика определения мест накопления жидкости в полости газопровода	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		89

6. Компьютерная программа «FORTRAN»

6.1 Программный комплекс gidrat_1D_01

Запуск каждой программы осуществляется посредством исполняемого файла (например, gidrat_1D_01.exe). Было унифицировано расширение файлов. Файл состоящий из названия программы и имеющий расширение.dan – содержит названия всех файлов исходных данных и управляющих параметров программы. Файл с расширением .res – массивы данных, в виде удобном для их обработки в пакете Excel. Расширение .pag указывает на файл тепловой нагрузки, заданной в виде массивов значений от времени. Для удобства пользователя алгоритм ввода исходных данных так же был максимально унифицирован. В частности, ввод параметров ВП практически одинаков во всех программах. Поэтому опишем его применительно к программе gidrat_1D_01. Значения всех параметров ВП содержатся в файле параметров ВП. В качестве примера приведем файл gidrat_1D_01.dan, содержащий параметры не эксплуатировавшегося ВП (Таблица).

Данный файл можно редактировать посредством системы меню. На рисунках_ представлена последовательность действий по изменению исходных экспериментальных зависимостей $\theta(T_i)$. После окончания ввода эти значения выводятся на экран в виде значков (рис.), после чего производится построение монотонной сплайн-аппроксимации, которая также в виде графика выводится на экран. Пользователю предоставляется возможность повторить ввод посредством меню (рис.). Аналогично вводятся и редактируются значения $\Delta m/m_0(T_i)$ (рис. – рис.). После этого можно изменить теплофизические параметры ВП.

					Программный комплекс gidrat_1D_01	Лист
						90
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Таблица 6.1.1 Пример файла ВП.

значение					вводимая величина	
gidrat					Имя файлов результатов	
gidrat					Имя файла рисунка	
1					Тип граничного условия	
1						
1						
1						
2						
300.0000					Максимальная температура на графике	
250.0000					Минимальная температура на графике	
20.0000					Максимальный тепловой поток на графике	
20.0000						
0.0000E+00						
0.0000E+00						
1.0000					Шаг интегрирования	
36000.0000					Время расчета	
0.1000					Относительная точность по T	
600.0000					Шаг вывода в файл	
0.0000					Параметр релаксации	
10					Число начальных слоев с малым шагом по t	
300.0000					Начальная температура	
40					Число расчетных точек	
10					Число ячеек графика по x	
10					Число ячеек графика по y	
300.0000					Максимальная температура на графике	
					Программный комплекс gidrat_1D_01	Лист
						91
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

250.0000	Минимальная температура на графике
20.0000	Максимальный тепловой поток на графике
0.1000E+06	Теплота фазового перехода
0.0100	Доля массы в конвенкции
0.0000	Шаг интегрирования
0.1000	
0.9000	
0.1000	
0.9000	
0.8200	Внешний радиус
39	
1	
20	Число расчетных ячеек на слое
50.0000	Коэффициент теплопроводности
7790.0000	Плотность
550.0000	Теплоемкость
8.0000	Толщина
2	Число слоев
20	Число расчетных ячеек на слое
0.6643	Коэффициент теплопроводности
5091.3663	Плотность
457.2009	Теплоемкость
0.0100	толщина

					Программный комплекс gidrat_1D_01	Лист
						92
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Ваш выбор?

☐ расчет
 ☒ изменить исходные данные
 ☐ выйти из пакета

Да

Нет

Что изменить ?

☒ имена файлов результатов, рисунка
 ☐ граничные условия и тип тепловой нагрузки
 ☐ параметры материала слоев
 ☐ параметры расчета
 ☐ параметры графика
 ☐ начальные значения
 ☐ ничего

Да

Нет

Имена файлов - 6-ть символов (1-й латинская буква)

gidrat

Имя файла результатов

gidrat

Имя файла рисунка

Да

Отменить

Рис. 6.1.1. Ввод имен фалов результатов и рисунка.

Ваш выбор?

☐ расчет
 ☒ изменить исходные данные
 ☐ выйти из пакета

Да

Нет

Что изменить ?

☐ имена файлов результатов, рисунка
 ☒ граничные условия и тип тепловой нагрузки
 ☐ параметры материала слоев
 ☐ параметры расчета
 ☐ параметры графика
 ☐ начальные значения
 ☐ ничего

Да

Нет

На какой поверхности?

☐ наружной
 ☒ тыльной

Да

Нет

на тыльной поверхности

Тип граничного условия

☒ 1-го рода
 ☐ 2-го рода
 ☐ 3-го рода

Да

Нет

					Программный комплекс gidrat_1D_01	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		93

на тыльной поверхности
граничное условие 1-го рода

Ввод температуры $T_w = \text{const}$

250.0000 постоянная температура (K) Да
Отменить

Рис. 6.1.2. Ввод данных граничных условий и типа тепловой нагрузки

Ваш выбор?

☐ расчет Да
☒ изменить исходные данные Нет
☐ выйти из пакета

Что изменить ?

Да
Нет

☐ имена файлов результатов, рисунка
☐ граничные условия и тип тепловой нагрузки
☒ параметры материала слоев
☐ параметры расчета
☐ параметры графика
☐ начальные значения
☐ ничего

Число слоев

2 число слоев < 10 Да
0.8200 внешний радиус (м) Отменить

параметры материала

Да
Cancel

20 число расчетных ячеек на слое
50.0000 коэффициент теплопроводности Вт/(м*К)
7790.0000 плотность (кг/м³*м)
550.0000 теплоемкость (Дж/К*м³*м)
8.0000 толщина (мм)

параметры материала

Да
Cancel

20 число расчетных ячеек на слое
0.6643 коэффициент теплопроводности Вт/(м*К)
5091.3663 плотность (кг/м³*м)
457.2009 теплоемкость (Дж/К*м³*м)
0.0100 толщина (мм)

Рис. 6.1.3. Ввод данных параметров слоев.

					Программный комплекс gidrat_1D_01	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		94

Ваш выбор?

☐ расчет
 ☒ изменить исходные данные
 ☐ выйти из пакета

Да Нет

Что изменить ?

☐ имена файлов результатов, рисунка
 ☐ граничные условия и тип тепловой нагрузки
 ☐ параметры материала слоев
 ☒ параметры расчета
 ☐ параметры графика
 ☐ начальные значения
 ☐ ничего

Да Нет

Параметры расчета

40 число расчетных точек < 1000
 шаг интегрирования (с)
 время расчета (с)
 относительная точность по T
 число начальных слоев с малым шагом по t
 параметр релаксации $0 < A_{\text{rk}} < 1$
 шаг вывода в файл .rez
 Теплота фазового перехода
 доля массы в конвекции $0 < F_{\text{K}} < 1$
 источник тепла Дж/(К*м*м*с)

Да Отменить

Рис. 6.1.4. Ввод данных параметров расчета.

Ваш выбор?

☐ расчет
 ☒ изменить исходные данные
 ☐ выйти из пакета

Да Нет

Что изменить ?

☐ имена файлов результатов, рисунка
 ☐ граничные условия и тип тепловой нагрузки
 ☐ параметры материала слоев
 ☐ параметры расчета
 ☒ параметры графика
 ☐ начальные значения
 ☐ ничего

Да Нет

Параметры графика

10 число ячеек графика по x
 число ячеек графика по y
 максимальная температура на графике (K)
 минимальная температура на графике (K)
 максимальный тепловой поток на графике Кет/м*м

Да Отменить

Рис. 6.1.5.
Ввод данных в параметры графика.

					Программный комплекс gidrat_1D_01	Лист
						95
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Ваш выбор?

☐ расчет
 ☒ изменить исходные данные
 ☐ выйти из пакета

Да

Нет

Что изменить ?

☐ имена файлов результатов, рисунка
 ☐ граничные условия и тип тепловой нагрузки
 ☐ параметры материала слоев
 ☐ параметры расчета
 ☐ параметры графика
 ☒ начальные значения
 ☐ ничего

Да

Нет

Начальные значения

300.0000

начальная температура (K)

Да

Отменить

Рис. 6.1.6. Ввод начальных значений.

Ваш выбор?

☒ расчет
 ☐ изменить исходные данные
 ☐ выйти из пакета

Да

Нет

Что выводить на экран при расчете?

☒ график $T(x)$
☐ график $Q(x)$
☐ график $T(t)$
☐ график $Q(t)$
☐ график $V(t)$

Да

Нет

номера слоя по t = 36000
 итерация на слое = 1
 время (с) = 0.3600E+05

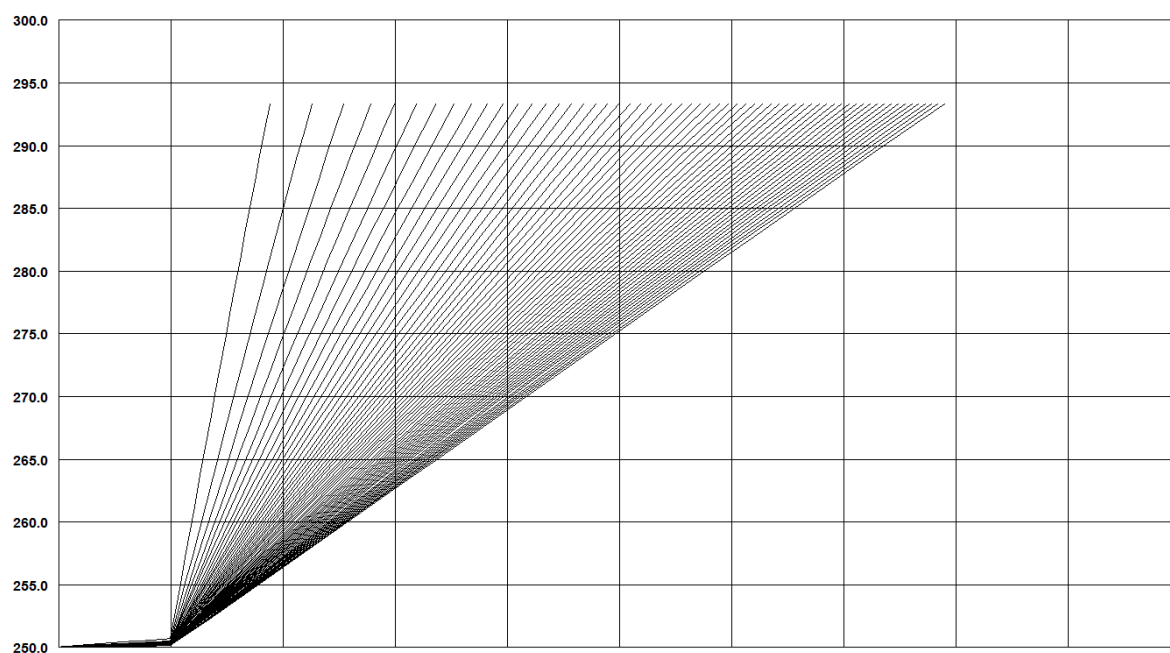


Рис. 6.1.7. Расчетные значения температуры поперек трубы и слоя гидрата.

					Программный комплекс gidrat_1D_01	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		97

7. Социальная ответственность

При предупреждении гидратообразования на линейной части магистрального газопровода

Все основные технологические процессы газовой промышленности (добыча, подготовка газа к транспорту и переработка, транспорт и подземное хранение газа) сталкиваются с проблемой гидратообразования, обусловленной возникновением при определенных условиях твердых кристаллических соединений газа с водой.

Основным промышленным способом предупреждения процесса гидратообразования и разложения уже образовавшихся гидратных отложений («пробок») является использование так называемых «ингибиторов» гидратообразования. В качестве основного промышленного ингибитора применяется метиловый спирт (метанол).

Метанол CH_3OH (метиловый спирт, карбинол) - бесцветная прозрачная жидкость по запаху и вкусу напоминает винный (этиловый) спирт. Плотность 0,79 г/см³. Температура кипения 64,0-65,5 °С. Растворим в спиртах и других органических соединениях, смешивается с водой во всех отношениях, легко воспламеняется. Имеет температуру вспышки 8 °С, при испарении взрывоопасен, концентрационные пределы воспламенения 6,7 и 34,7 % объемных, температурные -7 и 39 °С. ПДК метанола в воздухе рабочей зоны производственных помещений 5 мг/м³. Метанол - сильный яд, действующий преимущественно на нервную и сосудистую систему. В организм человека может проникнуть через дыхательные пути и даже через неповрежденную кожу. Особенно опасен прием метанола внутрь: 5-10 г метанола может вызвать тяжелое отравление, а 30 г являются смертельной дозой. Симптомы отравления: головная боль, головокружение, тошнота, рвота, боль в желудке, общая слабость, раздражение слизистых оболочек, мелькание в глазах, а в тяжелых случаях -

					Социальная ответственность	Лист
						98
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

потеря зрения и смерть. В целях исключения возможности ошибочного употребления метанола в качестве спиртного напитка в него необходимо добавлять одорант (этилмеркаптан C_2H_5SH) в соотношении 1:1000, или керосин в соотношении 1:100 и химические чернила или другой краситель темного цвета, хорошо растворяющийся в метаноле, из расчета 2-3 литра на 1000 литров метанола [34]

					Социальная ответственность	Лист
						99
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

7.1 Производственная безопасность

7.1.1 Анализ возможных опасных и вредных производственных факторов

На участке газопровода с метанольной установкой присутствует действующий производственный персонал. Производственный персонал может находиться в зоне действия поражающих факторов во время производства работ и планового обслуживания.

При работе и обслуживании газопровода с метанольной установкой персонал попадает в зону действия следующих поражающих факторов:

- движущиеся машины и механизмы; подвижные части производственного оборудования; передвигающиеся изделия, материалы;
- производственный шум и вибрация, высокое давление газа или воздуха в системе, высокое напряжение электрического тока;
- загазованность воздушной среды природным газом, газовым конденсатом, парами метанола, одоранта, сварочными аэрозолями и др;
- неблагоприятные метеорологические условия - температура (низкая или высокая), влажность воздуха, скорость движения воздуха (сквозняки);
- поражение электрическим током;
- утечка токсичных и вредных веществ в атмосферу.

В случае аварий персонал попадает в зону действия следующих поражающих факторов:

- воздействие теплового излучения пожара;
- воздействие воздушной ударной волны (зона полных разрушений);
- токсическое действие химических реагентов;

					Анализ возможных опасных и вредных производственных факторов	Лист
						100
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

- поражающее действие осколков;
- выброс в воздух паров метанола.

Численность персонала определяется видами работ, выполняемых при капитальном ремонте и технологическом обслуживании проектируемого участка газопровода. Ориентировочная численность производственного персонала, который может оказаться в зоне действия поражающих факторов в случае аварии на объекте во время планового обслуживания может составить около 2-3 человек, при проведении капитального ремонта – 90 человек.

					Анализ возможных опасных и вредных производственных факторов	Лист
						101
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

7.1.1.1 Утечка токсичных и вредных веществ в атмосферу

Природный газ бесцветен, значительно легче воздуха, малотоксичен если не содержит вредных примесей более допустимых норм.

Если природный газ очищен в соответствии с требованиями ОСТ 51.81—82, «Газы горючие природные, подаваемые в магистральные газопроводы», его свойства мало отличаются от свойств метана.

Примеси тяжелых углеводородов изменяют свойства природного газа: повышают его плотность; снижают температуру воспламенения (НКПВ), следовательно, и допустимое объемное содержание газа в воздухе рабочей зоны; при значительном их содержании в газе придают ему запах бензина; снижают минимальную энергию зажигания.

Метан по санитарным нормам относится к 4-у классу опасности (малоопасные вредные вещества со значением ПДК в пересчете на С) – 300 мг/м³. Концентрационные пределы воспламенения в воздухе – 5–15% (по объему), температура воспламенения 645 °С. Минимальная энергия зажигания, определяемая по методике ВНИИПО – 0,15 мДж.[36]

Газоконденсат в газопроводе нестабилен. Упругость его паров при данной температуре равна давлению в газопроводе. При выпуске газоконденсата в емкость с более низким давлением или при его утечке из газопровода в первую очередь выделяются содержащиеся в нем пары более легких углеводородов, т. е. происходит его частичная стабилизация.

Нестабильный газоконденсат содержит пропан-бутан и даже этан и пентан, определяющие высокую упругость его паров. Стабильные газоконденсаты в основном состоят из тяжелых углеводородов (пентан и вышекипящие – Cs) и 2–3 % более низкокипящих углеводородов (пропан и бутан).

					Утечка токсичных и вредных веществ в атмосферу	Лист
						102
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Нестабильный и не полностью стабилизированный газоконденсат вследствие выделения из него в атмосферу паров тяжелых углеводородов повышает пожаро и газовзрывоопасность.

Высокая газовзрывоопасность газоконденсата характеризуется низкими значениями НКПВ их паров в воздухе, устойчивостью к рассеиванию тяжелых паров в атмосфере и сравнительно большой скоростью распространения пламени в паровоздушных смесях.

Пределы воспламенения и температура воспламенения паров газоконденсата значительно ниже, чем у природного газа; они тем ниже, чем больше плотность газоконденсата. Пары тяжелых углеводородов, выделяемые при стабилизации, а затем при испарении газоконденсата значительно тяжелее воздуха. Поэтому в безветренную погоду они стелются по поверхности земли, скапливаются в низких местах по рельефу местности и медленно рассеиваются, создавая иногда на большой территории скопление взрывоопасных смесей паров и воздуха с очень низким значением НКПВ. НКПВ паров стабильных газоконденсатов обычно равен 1,1–1,3 % (по объему).[36]

Вредность паров газоконденсатов и сжиженных газов, если они не содержат непредельные углеводороды, сравнительно невелика. По степени воздействия на организм человека они относятся к 4 классу опасности (вещества малоопасные). Их ПДК в воздухе составляет так же, как для метана — 300 мг/м³ (в пересчете на C).

Газоконденсаты могут оказывать вредное воздействие на кожу человека, вызывая заболевания (сухость кожи, появление трещин, а иногда дерматиты, экземы и т. п.). Особенно опасно их попадание на слизистые оболочки. Газоконденсат, попавший на тело, следует смывать теплой водой с мылом. При утечке нестабильного газоконденсата происходит сильное местное охлаждение самой струи, а также металла и тел, на которые она попадает. Попадание струи газоконденсата на кожу тела человека может вызвать ее обморожение.

					Утечка токсичных и вредных веществ в атмосферу	Лист
						103
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Метанол применяется на магистральных трубопроводах в качестве одной из основных мер борьбы с гидратообразованиями. Вводят метанол с помощью стационарной или передвижной метанольной установки. Применение метанола, несмотря на его токсичность, обусловлено прежде всего с тем, что метанол обладает наилучшим соотношением цена – технологическая эффективность.

В виду сильной токсичности, на объектах газовой промышленности разрешается использовать метанол только как средство предотвращения или разрушения кристаллогидратных пробок в аппаратах, приборах и газопроводах, а также для обработки призабойных зон газовых скважин.[37]

Метанол (метиловый спирт CH_3OH) – бесцветная прозрачная жидкость. Метанол – сильный яд, действующий преимущественно на нервную и сосудистую систему. Относится к третьему классу опасности.

Описание

Плотность – 0,791 г./с, температура кипения 64,7 гр. С, температура вспышки 16 гр. С, пределы воспламенения паров в воздухе от 6,7 до 36,5%, допустимая концентрация паров в рабочей зоне – 5 мг/м³.

Физико-химические свойства

- Метанол – химическая формула: CH_4O / CH_3OH .
- Молекулярная масса 32.0.
- Бесцветная, легкоподвижная жидкость с запахом, аналогичным запахом этилового спирта.
- Температура кипения 65°C
- Температура плавления – 98°C
- Относительная плотность (вода = 1): 0.79 г./мл
- Давление паров, кПа при 20°C: 12.3.
- Относительная плотность пара (воздух = 1): 1.1.
- Относительная плотность смеси пар/воздух при 20°C: (воздух=1): 1.01

					Утечка токсичных и вредных веществ в атмосферу	Лист
						104
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

- Температура вспышки 12°C:
- Температура самовоспламенения 464°C:
- Пределы взрываемости, объём% в воздухе 5.5–44.
- Коэффициент распределения октанол / вода как log Pow: – 0.82/-0.66
- Метанол смешивается в любых соотношениях с водой и большинством органических растворителей (например): спиртами, бензолом, ацетоном.
- Показатель преломления n_D^{20} 1,3330
- Вязкость – 0.817 мПа·с.
- Теплота парообразования – 8.94 ккал / моль.
- Теплота сгорания: жидкого – 173.85 ккал / моль, газообразного – 177.40 ккал / моль.[18]

Приём внутрь 5–10 мл метанола приводит к тяжёлому отравлению (одно из последствий – слепота), а 30 граммов и более – к смерти. Опасен для жизни не только чистый метанол, но и жидкости, содержащие этот яд даже в сравнительно небольшом количестве.[38]

Метанол в организм человека может проникнуть также через дыхательные пути и даже через неповрежденную кожу.

Симптомы отравления: головная боль, головокружения, тошнота, рвота, боль в желудке, общая слабость, раздражения слизистых оболочек, мелькание в глазах, а тяжелых случаях потеря зрения и смерть.

Характер токсического действия

Особую токсичность метанола обычно связывают с образованием из него в организме формальдегида и муравьиной кислоты. При любом способе введения метанола типичны поражения зрительного нерва и сетчатки глаза, отмечаемые как в острых, так и при выраженных хронических отравлениях. Считают, что образующийся в организме формальдегид нарушает окислительное фосфорилирование в сетчатке глаза и, по-видимому, тормозит

					Утечка токсичных и вредных веществ в атмосферу	Лист
						105
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

анаэробный гликолиз, в результате чего возникает недостаток аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). Даже временное нарушение синтеза АТФ в клетке сетчатки может привести к потере зрения. Пары метанола сильно раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей.

- Отравления при вдыхании паров редки.
- Отравление при попадании на кожу обычно происходят при одновременном вдыхании паров.[37]

Химический механизм токсического действия:

Схема окисления: Метанол → формальдегид → муравьиная кислота → $H_2O + CO_2$. Окисление формальдегида в муравьиную кислоту происходит столь быстро, что определить его в организме часто не удастся: муравьиная кислота легко обнаруживается в крови и моче. Скорость окисления метилового спирта 25 мг/кг/ч. Выделение метилового спирта происходит с выдыхаемым воздухом (~50–70%) и с мочой (1–10%); муравьиная кислота выводится с мочой в количестве 5–9% от поступившей дозы.

Класс по характеру токсического действия и по опасности: третий

Диэтиленгликоль - бесцветная или желтоватая прозрачная жидкость, горюч, температура самовоспламенения 343 °С, температура воспламенения 132 °С, при загорании токсичных веществ не образует; в условиях пожара следует применять противогаз марки КИП-8 или АСВ-2; тушить следует водой, водяным паром, пеной или углекислотой; токсичен: при попадании в организм вызывает острое отравление, действует на почки, печень. ПДК диэтиленгликоля в воздухе рабочей зоны производственных помещений - 10 мг/м³ (III класс опасности). Разлитый продукт необходимо засыпать песком или опилками. Способ уничтожения - сжигание добавлением в горючие смеси.

					Утечка токсичных и вредных веществ в атмосферу	Лист
						106
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

7.1.1.2 Отклонение показателей микроклимата на открытом воздухе

Источником формирования данного вредного производственного фактора могут являться плохие метеорологические условия, в результате которых возможно отклонение показателей микроклимата в рабочей зоне. Отклонение показателей микроклимата может привести к ухудшению общего самочувствия рабочего.

В холодный период года допустимая температура воздуха 19,1-22,0⁰С. В теплый период года допустимая температура воздуха 21,1-27,0⁰С.

Нормирование параметров на открытых площадках не производится, но определяются конкретные мероприятия по снижению неблагоприятного воздействия их на организм рабочего. При отклонении показателей микроклимата на открытом воздухе, рабочие должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты, которые предусмотрены отраслевыми нормами и соответствуют времени года. При определенной температуре воздуха и скорости ветра в холодное время работы приостанавливаются (Табл. 7.1.1.2.1). [40]

Таблица 7.1.1.2.1

Работы на открытом воздухе приостанавливаются при погодных условиях.

Скорость ветра, м/с	Температура воздуха, ⁰ С
При безветренной погоде	-40
Не более 5,0	-35
5,1-10,0	-25
10,0-15	-15
15,1-20,0	-5
Более 20,0	0

					Отклонение показателей микроклимата на открытом воздухе	Лист
						107
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

7.1.1.3 Превышение уровней шума

Шум – это беспорядочное сочетание звуков различной частоты. Источниками шума при проведении ремонтных работ на магистральном нефтепроводе могут стать установки для дробеструйной обработки полумуфт, а также машины для проведения земляных.

Длительное воздействие шумов отрицательно сказываются на эмоциональном состоянии персонала, а также может привести к снижению слуха.

Согласно ГОСТ 12.1.003 – 83 (1999) эквивалентный уровень шума (звука) не должен превышать 80 дБА.

Для предотвращения негативного воздействия шума на рабочих используются средства коллективной и индивидуальной защиты.

Коллективные средства защиты:

- борьба с шумом в самом источнике;
- борьба с шумом на пути распространения (экранирование рабочей зоны (постановкой перегородок, диафрагм), звукоизоляция).

Средства индивидуальной защиты:

- наушники; ушные вкладыши [39].

					Анализ возможных опасных и вредных производственных факторов	Лист
						108
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

7.1.2 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть при производстве объекта на предприятии.

Опасными производственными факторами называются факторы, способные при определенных условиях вызывать острое нарушение здоровья и гибели человека.

1. Электрический ток. Источником поражения электрическим током могут являться плохо изолированные токопроводящие части, провода. Известно, что поражение человека электрическим током возможно лишь при замыкании электрической цепи через тело человека, т.е. при прикосновении человека к сети не менее чем в двух точках.

Опасное воздействие на людей электрического тока проявляется в виде электротравм (ожоги, металлизация кожи, механические повреждения), электрического удара и профессиональных заболеваний.

Степень опасного воздействия на человека электрического тока зависит от:

- рода и величины напряжения и тока;
- частоты электрического тока;
- пути тока через тело человека;
- продолжительности воздействия на организм человека;
- силы тока;
- сопротивления;
- условий внешней среды;
- подготовки персонала.

Значение напряжения в электрической цепи должно удовлетворять ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ и быть не более 50 мА.

Для защиты от поражения электрическим током применяют коллективные и индивидуальные средства.

Коллективные средства электрозащиты: изоляция токопроводящих частей (проводов) и ее непрерывный контроль, установка оградительных устройств,

					Анализ возможных опасных и вредных производственных факторов	Лист
						109
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

предупредительная сигнализация и блокировка, использование знаков безопасности и предупреждающих плакатов, применение малых напряжений, защитное заземление, зануление, защитное отключение.

Индивидуальные средства защиты: диэлектрические перчатки, инструменты с изолированными рукоятками, диэлектрические боты, изолирующие подставки [42, 43, 44].

2. Пожаро– и взрывоопасность. Источниками возникновения пожара могут быть устройства электропитания, где в результате различных нарушений образуются перегретые элементы, электрические искры и дуги, способные вызвать загорания горючих материалов, короткие замыкания, перегрузки. Источники взрыва – газовые баллоны, трубопровод под давлением.

Результатам негативного воздействия пожара и взрыва на организм человека являются ожоги различной степени тяжести, повреждения и возможен летальный исход.

Предельно – допустимая концентрация паров нефти и газов в рабочей зоне не должна превышать по санитарным нормам 300 мг/м^3 , при проведении газоопасных работ, при условии защиты органов дыхания, не должно превышать предельно – допустимую взрывобезопасную концентрацию (ПДБК), для паров нефти 2100 мг/м^3 .

К средствам тушения пожара, предназначенных для локализации небольших загораний, относятся пожарные стволы, огнетушители, сухой песок, асбестовые одеяла, вода и т. п. Для предотвращения взрыва необходимо осуществлять постоянный контроль давления по манометрам в трубопроводе [36, 45].

					Анализ возможных опасных и вредных производственных факторов	Лист
						110
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

7.1.3 Мероприятия по снижению воздействия опасных и вредных производственных факторов и предотвращению риска аварий на опасном производственном объекте

Все операции на каждой стадии ремонта должны проводиться под контролем (с обязательным присутствием) представителей технадзора.

При производстве работ в охранной зоне следует обратить особое внимание на обеспечение их безопасной эксплуатации.

До закрепления места производства работ знаками ведение работ не допускается!

При выполнении работ по ремонту установки взрывопожаробезопасность обеспечивается соблюдением общих мер пожаробезопасности и применением взрывозащищенного оборудования в соответствии с ВППБ 01-04-98 [35].

Весь персонал подрядной организации должен иметь допуск к производству работ (аттестацию и проверку знаний промышленной безопасности). Аттестация персонала подрядчика проводится в аттестационных комиссиях территориального органа Ростехнадзора. Проверка знаний проводится в соответствии с требованиями нормативных правовых актов в области защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуаций, экологической безопасности и охраны труда, а также по вопросам, охватывающим непосредственную деятельность аттестуемого.

Все работающие на ремонте газопровода должны быть обучены правилам охраны труда и иметь удостоверения о сдаче экзаменов, кроме того, должны пройти инструктаж по технике безопасности на рабочем месте с учетом особенностей данного объекта.

При изменении условий труда непосредственный руководитель работ (мастер) должен вновь провести инструктаж по технике безопасности с учетом новых производственных условий.

					Мероприятия по снижению воздействия опасных и вредных производственных факторов и предотвращению риска аварий на опасном производственном объекте	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		111

Перед началом работ в охранной зоне всем рабочим бригады выдается наряд-допуск, в котором должны быть указаны мероприятия, обеспечивающие безопасность работ.

Все рабочие должны быть обеспечены спецодеждой, спецобувью и другими средствами индивидуальной защиты, в соответствии с Постановлением от 26.12.1997 № 67 «Об утверждении типовых отраслевых норм бесплатной выдачи работникам специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты».

На месте производства работ должны быть выделены помещения или места для размещения аптечек с медикаментами, носилок, фиксирующих шин и других средств для оказания первой помощи пострадавшим.

Категорически запрещается допускать к работе заболевших и лиц в нетрезвом состоянии.

Применяемое электрооборудование должно быть выполнено во взрывозащищенном исполнении, уровень взрывозащиты должен соответствовать требованиям ПУЭ, а вид взрывозащиты – категории и группе взрывоопасных смесей. Во взрывоопасных зонах запрещается использование электрооборудования, электропроводок, инструмента и приборов, не соответствующих требованиям ПУЭ, с нарушениями элементов взрывозащиты и не имеющих знаков взрывозащиты.

Все грузоподъемные механизмы должны иметь непросроченное техническое освидетельствование на применение на весь период строительства согласно ПБ 10-382-00 (с попр. 2001). Техническое освидетельствование должно проводиться согласно руководству по эксплуатации грузоподъемного механизма.

Эксплуатация машин и механизмов должна производиться в соответствии с инструкциями по их эксплуатации. На машинах и механизмах должны быть исправные огнетушители, лопаты, брезент и кошма.

					<i>Мероприятия по снижению воздействия опасных и вредных производственных факторов и предотвращению риска аварий на опасном производственном объекте</i>	Лист
						112
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

При перевозке техники на трейлере до объекта необходимо соблюдать следующие требования:

- следить, чтобы не было посторонних лиц в зоне погрузки и выгрузки;
- поставить трейлер на тормоза и подложить под колеса инвентарные башмаки (клинья) при погрузке и выгрузке;
- подложить башмаки впереди и сзади под гусеницы заехавшего на платформу механизма;
- запрещается перевозить механизмы на трейлере в гололедицу;
- запрещается во время транспортировки механизма на трейлере кому-либо находиться на его платформе, а также на самом механизме;
- лица, участвующие при перевозке механизмов, должны ехать в кабине тягача или в отдельном автомобиле.

Персонал, занятый на ремонте, должен быть обучен правилам и приемам оказания первой (доврачебной) помощи. При несчастном случае необходимо оказать первую помощь пострадавшему, вызвать скорую медицинскую помощь, сообщить об этом непосредственному начальнику и сохранить без изменения обстановку на рабочем месте по расследованию, если она не создает угрозу для работающих и не приведет к аварии.

На месте работ по перемещению установки не должны находиться лица, не имеющие прямого отношения к выполнению данных работ.

Персонал, участвующий в испытаниях, должен быть ознакомлен с порядком проведения работ и с мероприятиями по безопасному их выполнению.

Во избежание аварии при перемещении установки перед началом работ следует выполнить проверочные расчеты с учетом:

- массы трубопровода с грузами;
- грузоподъемности трубоукладчиков;
- мощности тяговых средств.

					<i>Мероприятия по снижению воздействия опасных и вредных производственных факторов и предотвращению риска аварий на опасном производственном объекте</i>	Лист
						113
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

В случае аварийной обстановки (повреждения частей установки, балласта, обрыв троса и т.п.) сигнальщик должен немедленно подать сигнал о прекращении.

Соблюдение требований промышленной безопасности и пожарной безопасности обеспечивают безаварийность строительства и должно контролироваться производителем работ (лицом, назначенным по приказу), а также представителями эксплуатирующей организации.

					<i>Мероприятия по снижению воздействия опасных и вредных производственных факторов и предотвращению риска аварий на опасном производственном объекте</i>	Лист
						114
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

7.2 Экологическая безопасность

В последнее время проблемы экологии выдвигаются на первый план во всех отраслях экономики и промышленности. ПАО «Газпром» не является исключением: в число приоритетов экологической политики крупнейшего предприятия в первую очередь входят применение экологически эффективных технологий в газовой промышленности и сохранение природной среды в зоне размещения объектов. Очевидно, что в современных условиях реализация важных промышленных проектов невозможна без обеспечения жестких требований экологической безопасности [46].

В связи с этим, в настоящее время при освоении газовых и газоконденсатных месторождений в районах Крайнего Севера особое внимание уделяется экологическим вопросам, что обусловлено высокой чувствительностью северной природы к техногенным воздействиям. Один из актуальных вопросов – серьезные экологические риски при транспорте химических реагентов, к которым относится метанол, на объекты газодобычи [47].

Метанол на газовых месторождениях используется в качестве ингибитора гидратообразования. Отмечается, что [48] с развитием масштабов добычи газа и вводом новых газовых и газоконденсатных месторождений в районах Крайнего Севера возрастает и потребление метанола. По данным на август 2008 года потребность в метаноле только в ПАО «Газпром» достигала 400 тыс. т/год.

Транспортировка метанола, как опасного груза подкласса ба (летучие легковоспламеняющиеся ядовитые вещества), на удаленные газовые промыслы наземным либо водным транспортом требует особых мер безопасности, исключающих аварии, разливы, утечки и возгорания. Таким образом, при его транспортировке, операциях слива и налива существует опасность

					Экологическая безопасность	Лист
						115
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

возникновения аварийных ситуаций с экологическим ущербом. Анализ рисков и предварительная экологическая оценка последствий аварийных ситуаций показывают, что существенная доля ущерба окружающей среде обусловлена загрязнением водных объектов.

Из-за специфики метанола, как загрязнителя (неограниченная растворимость в воде, способность образовывать растворы со льдом и снегом при отрицательных температурах, высокая летучесть), традиционные методы ликвидации последствий аварии, такие, как применение заградительных и боновых заграждений, сорбентов, сборщиков, скиммеров, становятся неэффективными. Устранить последствия аварии с загрязнением водного объекта метанолом чрезвычайно сложно. При этом размер вреда, причиненного водному объекту, может быть весьма значительным с учетом факторов, влияющих на его величину, к которым относятся водохозяйственная ситуация и значимость состояния водного объекта, природно-климатические условия, длительность и интенсивность воздействия вредного (загрязняющего) вещества на водный объект, масса загрязняющего вещества [47].

Указанные экологические риски могут быть значительно снижены при размещении производств метанола в непосредственной близости от потребителей, т. е. в районах газодобычи. В настоящее время в России действует только две малотоннажные установки (мощностью 12500 и 40000 тыс. т в год) по производству метанола, первая из которых была введена в эксплуатацию в 2007 г. на Юрхаровском месторождении [49].

Технологический процесс на базе паровой конверсии природного газа включает следующие основные стадии:

					Экологическая безопасность	Лист
						116
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

- паровая каталитическая конверсия парогазовой смеси под давлением 2,2 МПа (22 кгс/см²) при температуре 850 °С в присутствии никелевого катализатора;
- рекуперация тепла конвертированного газа с выработкой пара для технологических нужд установки;
- компримирование конвертированного и циркуляционного газов;
- синтез метанола на низкотемпературном медьсодержащем катализаторе СНМ-1 под давлением 5,0 МПа при температуре 220-280 °С;
- ректификация метанола.

В таблице приведено сравнение основных показателей производства метанола на Юрхаровском промысле и на крупнотоннажной установке М-300 Новомосковской акционерной компании «Азот» с точки зрения удельного потребления ресурсов (на 1 т продукции) и негативного воздействия на окружающую среду [47].

Таблица 7.2.1

Сравнение различных производств метанола

Показатель	Малотоннажная установка на Юрхаровском ГКМ	М-300 на НАК «Азот»
Потребление электроэнергии, тыс.кВт·ч/т	0,50	0,922
Водопотребление, м ³ /т	1,855	5,75
Водоотведение сточных вод, м ³ /т	0,712	1,85

					Экологическая безопасность	Лист
						117
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Выбросы дымовых газов после трубчатой печи, м ³ /т	12120	12500
--	-------	-------

Видно, что удельные показатели потребления электроэнергии, а также удельного водопотребления, водоотведения и выбросов загрязняющих веществ в атмосферу значительно ниже, чем на крупных производствах метанола.

Ещё одним положительным моментом с экологической точки зрения является то, что при эксплуатации установки по производству метанола не образуется значительных количеств постоянных промышленных твердых отходов, за исключением отработанных медь- и никельсодержащих катализаторов (периодичность замены которых – 1 раз в 3 года), а также ионообменных смол для водоподготовки, потерявших потребительские свойства.

Таким образом, наличие собственного производства метанола на газовых и газоконденсатных месторождениях позволяет отказаться от транспортировки метанола на месторождение наземным и водным транспортом и тем самым исключить возникающие при этом экологические риски в случае возникновения аварийных ситуаций.

Кроме этого, технико-экономические оценки показывают, что за счет интеграции малотоннажной установки получения метанола в состав установки комплексной подготовки газа достигается почти трехкратное снижение капитальных затрат [47]. Помимо экономического эффекта реализация проекта позволяет достичь независимости от поставщиков метанола и исключить необходимость формирования запасов метанола (в связи с сезонными факторами и колебаниями цен на метанол).

					Экологическая безопасность	Лист
						118
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Применение технологического оборудования во взрывопожаробезопасном исполнении, с учетом эксплуатации установки в климатических условиях Севера, оснащение его необходимыми средствами контроля и сигнализации также позволяет снизить риски возникновения аварийных ситуаций. [52]

					Экологическая безопасность	Лист
						119
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

7.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.

Чрезвычайные ситуации могут возникнуть по различным причинам, например:

- пожары;
- террористические акты;
- по причинам техногенного характера (аварии) и др.

Аварии могут привести к чрезвычайным ситуациям.

Возможными причинами аварий могут быть:

- ошибочные действия персонала при производстве работ;
- отказ приборов контроля и сигнализации;
- отказ электрооборудования и исчезновение электроэнергии;
- производство ремонтных работ без соблюдения необходимых организационно-технических мероприятий;
- старение оборудования (моральный или физический износ);
- коррозия оборудования;
- факторы внешнего воздействия (ураганы, удары молнией и др.).

При работе с метанолом человек должен быть в специальных защитных средствах, таких как перчатки, одежда, средства защиты глаз и лица. Метанол очень токсичен при вдыхании, контакте с кожей, проглатывании.

Метанол это легко воспламеняющаяся жидкость и пар. Может накапливаться в замкнутом пространстве, приводя к возникновению риска токсичности и воспламеняемости. В результате неполного сгорания образуется опасная одноокись углерода, двуокись углерода и прочие токсичные газы. Риск раскола или взрыва закрытых емкостей в случае пожара. Пламя может быть невидимым в дневное время. Рекомендуется использовать инфракрасные детекторы или тепловизоры.

Может образовывать огнеопасные/взрывоопасные смеси пар-воздух.

					Безопасность в чрезвычайных ситуациях.	Лист
						120
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Не допускать попадания в канализацию и питьевую воду. Уведомить власти, если жидкость попала в канализацию или общественные воды. Основная физическая реакция метанола в случае попадания в воду в Европейской системе классификации реакций химикатов описывается как "растворяется/испаряется" (сообщалось в ИМО (2011)). Профиль опасности GESAMP: метанол не биоаккумулируется и легко биоразлагается в водной среде (ИМО2011).

При утечке необходимо остановить безопасным образом. Хранить вдали от любых источников возгорания. При небольших количествах пролитой жидкости: взять в негорючим абсорбирующим веществом и собрать лопатой в контейнер для утилизации. Промыть место разлива мыльной водой. Для сбора пролитой жидкости в большом количестве рекомендуется блокирование барьерами. Спиртоустойчивые пены могут применяться для уменьшения паров и при опасности возникновения пожара. Удалить жидкость с помощью взрывобезопасных насосов или вакуумного оборудования, предназначенного для всасывания горючих материалов (т. е., оборудованные инертными газами и с контролируемыми источниками зажигания). Поместить в подходящие закрытые маркированные контейнеры.[50]

					Безопасность в чрезвычайных ситуациях.	Лист
						121
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

7.4 Определение вредных выбросов метанола

В результате коррозии прохудилась емкость, содержащая 99,5 % вес. метанола, жидкость с температурой 30 °С пролилась на поддон площадью 31 м².

Емкость находится в вентилируемом помещении, скорость вентиляционного воздуха $W = 0,2$ м/с, его температура $t_{ов} = 20$ °С. Рассчитать величину вредных выбросов метанола в атмосферу помещения.

Мольная доля метанола в жидкости:

$$X_y = \frac{\frac{X'_y/M_y}{X'_y/M_y + X'_b/M_b}}{\frac{0,995/32,04}{0,995/32,04 + 0,005/18}} = 0,9911 \quad (7.5.1)$$

где: $M_y = 32,04$ и $M_b = 18$ - молекулярные массы метанола и воды, кг/кмоль;

$X'_y = 0,995$ и $X'_b = 0,005$ - массовые доли метанола и воды в жидкости.

Давление насыщенных паров метанола при температуре жидкости $t_{ж} = 20$ °С: $P_y = 96$ мм рт.ст.

Таблица 7.5.1

№ п/п	Жидкость	Температура, °С											
		20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	130	150
11	Метиловый спирт	96	160	261	406	625	927	1341	1897	2621	4751	6242	10486

$K_1 = 3,5$ - коэффициент зависимости выбросов от скорости и температуры окружающего воздуха.

					Определение вредных выбросов метанола					Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата						122

Таблица 7.5.3

Скорость воздушного потока в помещении, м/с	Коэффициент k_1 при температуре $t_{ов}$ воздуха в помещении, °С				
	10	15	20	30	35
0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0,1	3,0	2,6	2,4	1,8	1,6
0,2	4,6	3,8	3,5	2,4	2,3
0,5	6,6	5,7	5,4	3,6	3,2
1,0	10,0	8,7	7,7	5,6	4,6

Вредные выбросы метанола рассчитываем по формуле 7.5.2 :

$$П_i = 0,33 \cdot 10^{-6} \cdot F \cdot P_i \sqrt{M_i} K_1 X_i \quad (7.5.2)$$

$$П_i = 0,133 \cdot 10^{-6} \cdot 31 \cdot 96 \cdot 5,66 \cdot 3,5 \cdot 0,9911 = 0,0078 \text{ кг/с (0,028 т)}$$

[17]

					Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		123

8. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Нормальная эксплуатация магистрального газопровода может быть обеспечена при качественной осушке природного газа на промысловых пунктах подготовки. Наличие влаги в газе при некачественном её отделении часто является причиной образования газовых гидратов.

Гидраты газов представляют собой кристаллические соединения, образованные ассоциированными молекулами углеводородов и воды и имеющей строго определённую структуру.

Состав гидратов выражается формулой $C_nH_{2n} + 2 \cdot mH_2O$: $CH_4 \cdot 6H_2O$; $C_2H_6 \cdot 7H_2O$; $C_3H_8 \cdot 18H_2O$. Внешне гидраты напоминают кристаллы льда или мокрый спрессованный снег. Скопления гидратов в линейной части газопроводов могут вызвать частичную или полную их закупорку и тем самым нарушить нормальный режим работы магистрали. На процесс образования гидратов влияет состав транспортируемого газа, содержание воды, давление и температура. Обязательными условиями существования гидратов является снижение температуры газа ниже точки росы, при которой происходит конденсация паров воды (наличии капельной влаги в газе), а также ниже температуры равновесного состояния гидратов. Поскольку гидраты природных газов являются нестойкими химическими соединениями, любое отклонение от термодинамического равновесия приводит к их распаду. Однако, если термодинамическое равновесие сохраняется, скопления гидратов в газопроводе могут находиться длительное время. Поэтому для своевременного предупреждения образования гидратных пробок необходимо знать условия их возникновения и прогнозировать места их возможных скоплений.

					Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Лист
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		124

8.1 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения). Для этого необходимо заполнить специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта. Результаты анализа степени готовности приведены в таблице 8.1.1.

					Оценка готовности проекта к коммерциализации	Лист
						125
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Таблица 8.1.1

Оценка степени готовности научного проекта к коммерциализации

					Оценка готовности проекта к коммерциализации	Лист
						126
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Определен имеющийся научно-технический задел	4	3
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	3	3
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	4
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	3
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	3
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	3
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	3	2
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	3

					Оценка готовности проекта к коммерциализации	Лист
						127
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	3
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	3
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	3	3
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	3
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	4	3
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	3
15	Проработан механизм реализации научного проекта	3	4
	ИТОГО БАЛЛОВ	47	46
Изм	Лист	№ докум	Подп. Дата
			Оценка готовности проекта к коммерциализации
			Лист
			128

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (8.1.1)$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению; B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Значение степени проработанности научного проекта составило 47, что говорит о средней перспективности, а знания разработчика достаточны для успешной ее коммерциализации. Значение уровня имеющихся знаний у разработчика составило 46 – перспективность выше среднего.

По результатам оценки можно сказать, что в первую очередь необходимо проработать вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот. Следующими задачами будет проработка вопросов финансирования коммерциализации научной разработки и поиск команды для коммерциализации научной разработки. Что касается вопросов международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок: такие задачи на данный момент не ставятся.

					Оценка готовности проекта к коммерциализации	Лист
						129
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

8.2 Календарный план проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный и сетевые графики проекта. Линейный график представлен в виде таблицы 8.2.1.

Таблица 8.2.1

Календарный план проекта

8.2 Календарный план проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный и сетевые графики проекта. Линейный график представлен в виде таблицы 8.2.1.

Таблица 8.2.1

Календарный план проекта

8.2 Календарный план проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный и сетевые графики проекта. Линейный график представлен в виде таблицы 8.2.1.

Таблица 8.2.1

Календарный план проекта

8.2 Календарный план проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный и сетевые графики проекта. Линейный график представлен в виде таблицы 8.2.1.

Таблица 8.2.1

Календарный план проекта

8.2 Календарный план проекта					
В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный и сетевые графики проекта. Линейный график представлен в виде таблицы 8.2.1.					
Таблица 8.2.1					
Календарный план проекта					
Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Получение задания	2	14.12.2015	16.12.15	Красуцкий С.П. Цимбалюк А.Ф.
2	Постановка задачи и целей исследования, актуальность, научная новизна	5	17.12.2015	22.12.15	Красуцкий С.П. Цимбалюк А.Ф.
3	Литературный обзор	43	23.12.2015	28.01.16	Красуцкий С.П.
4	Экспериментальная часть	53	29.01.2016	14.03.16	Красуцкий С.П. Цимбалюк А.Ф.
5	Результаты и обсуждения	37	15.03.2016	17.04.16	Красуцкий С.П. Цимбалюк А.Ф.
6	Оформление пояснительной записки	36	18.04.2016	25.05.16	Красуцкий С.П.
Итого:		176			

Для иллюстрации календарного плана проекта приведена диаграмма Ганта, на которой работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Для удобства отображения каждый месяц разделен на декады (таблица 8.2.2)

Для иллюстрации календарного плана проекта приведена диаграмма Ганта, на которой работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Для удобства отображения каждый месяц разделен на декады (таблица 8.2.2)

Для иллюстрации календарного плана проекта приведена диаграмма Ганта, на которой работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Для удобства отображения каждый месяц разделен на декады (таблица 8.2.2)

Для иллюстрации календарного плана проекта приведена диаграмма Ганта, на которой работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Для удобства отображения каждый месяц разделен на декады (таблица 8.2.2)

[illegible]

8.3 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Таблица 8.3.1

Матрица SWOT

		Сильные стороны:	Слабые стороны:
		С1. Высокая экономичность и энергоэффективность технологии. С2. Экономичность технологии. С3. Повышение безопасности производства. С4. Уменьшение затрат на ремонт оборудования.	Сл1. Трудность внедрения функции. Сл2. Отсутствие на предприятии собственного специалиста, способного произвести внедрение функции.
Возможности	В1. Повышение эффективности работы предприятия за счет модернизации. В2. Сокращение расходов. В3. Качественное обслуживание потребителей. В4. Сокращение времени простоев.	– Достижение повышения производительности агрегатов. – Исключение поломок оборудования в результате сбоев в электроснабжении. – Своевременная поставка природного газа потребителям.	1. Поиск заинтересованных лиц 2. Разработка научного исследования 3. Принятие на работу квалифицированного специалиста. 4. Переподготовка имеющихся специалистов

Угрозы	У1. Экономическая ситуация в стране, способствующая повышению цены за метанол, в результате чего применение функции станет экономически нецелесообразным.	1. Отсутствие спроса на новые технологии производства. 2. Доработка проекта 3. Сложность реализации проекта.	1. Приобретение необходимого оборудования опытного испытания 2. Остановка проекта. 3. Проведения других проектов
	У2. Недостаток финансовых средств для модернизации всех агрегатов в результате увеличения стоимости работ специалиста от завода-изготовителя.		
	У3. Метанол является сильным ядом		
Изм	Лист	№ докум	Подп. Дата

SWOT-анализ

Лист134

8.4 Затраты на проведение работ

Состав затрат в соответствии с их экономическим содержанием формируется последующим элементам:

- Материальные затраты;
- Затраты на электроэнергию
- Затраты на оплату труда;
- Отчисления на социальные нужды;
- Амортизационные отчисления;
- Прочие расходы.

					SWOT-анализ	Лист
						135
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Таблица 8.4.1

Количество потребляемой энергии оборудованием лаборатории

Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Потребляемая мощность, кВт/ч	Количество часов работы в сутки	Количество потребляемой энергии за сутки, кВт
Блок дозирования метанола типа БНДР	1	15	24	360
Гаситель пульсаций типа ПГА	1	0,25	24	6
Насос шестеренный	1	7,0	8	56
Насос-дозатор	1	10,0	8	80
Перемешивающее устройство	1	9	8	72
Датчик уровня	1	0,23	24	5,52
Расходомер	1	0,21	24	5,04
Датчик давления	1	0,22	24	5,28
Датчик засоренности фильтра	1	0,23	24	5,52
Датчик температуры	1	0,21	24	5,04
Датчик числа ходов плунжера	1	0,23	24	5,52
Частотный преобразователь	1	0,38	24	1,15
Аппаратный шкаф управления	1	3,0	24	72
Кабель (1кВ) 1х240 кв.мм.100 метров	3	1	24	72
ИТОГО:				751,07
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата
Затраты на проведение работ				Лист
				136

Затем необходимо определить стоимость электроэнергии за рабочий период (при стоимости 2,17 руб. за кВт/час).

Таблица 8.4.2

Расчет стоимости электроэнергии с октября по декабрь

Месяц	Количество дней	Количество потребляемой энергии за месяц, кВт	Стоимость электроэнергии за месяц, руб (при 2,17 руб. за кВт/час)
Октябрь	31	23283,17	50524,4789
Ноябрь	30	22532,1	48894,657
Декабрь	31	23283,17	50524,4789
		ИТОГО:	149943,6148

Расчет себестоимости борьбы с гидратообразованием на компрессорной станции при подачи метанола по трубопроводам на линейную часть магистрального газопровода исходя из расхода 3 тыс.л/год .

Таблица 8.4.3

Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

№ п/п	Наименование затрат	Единица измерений	Расход	Цена за единицу с учетом НДС, руб	Сумма, руб
1	Метанол	л	3000	47,0	141000
	Итого	-	-	-	141000

					Затраты на проведение работ	Лист
						137
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

5.1 Основные фонды
5.1.1 Расчет стоимости необходимого оборудования

Таблица 8.5.1.1

Расчет стоимости необходимого оборудования

№	Наименование	Единица измерения	Количество	Стоимость, рублей
1.	Блок дозирования метанола типа БНДР	шт.	1	1760200
2.	Гаситель пульсаций типа ПГА	шт.	1	123 500
3.	Блок – бокс (12х2,5х2,7 метров)	шт.	1	100 000
4.	Фильтр сетчатый жидкостный на всасывающей линии	шт.	1	28000
5.	Предохранительный клапан типа КП	шт.	1	3000
6.	Насос шестеренный	шт.	1	19 528
7.	Обратный клапан	шт.	1	3 089
8.	Насос-дозатор	шт.	1	20 355
9.	Технологическая емкость	шт.	1	650000
10.	Перемешивающее устройство	шт.	1	40850
11.	Трубопроводная и запорная арматура	к-т.	1	35 000
12.	Датчик уровня	шт.	1	27850
13.	Расходомер	шт.	1	36 253
14.	Датчик давления	шт.	1	35000
15.	Манометр электроконтактный сигнализирующий	шт.	1	5 971
16.	Мановакуумметр	шт.	1	2 030
17.	Датчик засоренности фильтра	шт.	1	2300
18.	Визуальный термометр	шт.	1	1 235
19.	Датчик температуры	шт.	1	3450
20.	Датчик числа ходов плунжера	шт.	1	1 220
21.	Частотный преобразователь	шт.	1	50 000

					Основные фонды	Лист
						138
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

22.	Рукав высокого давления РВД на трубопроводы с БРС • приема насоса • напора насоса	м. м.	5 5	25 500 25 500		
23.	Аппаратный шкаф управления	шт.	1	280 000		
24.	Кабель (1кВ) 1х240 кв.мм.100 метров	к-т.	3	103 800		
Итого				1 602 300		
					Основные фонды	Лист
						139
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

8.5.2 Расчет амортизации основных средств

Размер амортизации основных средств определяется исходя из балансовой стоимости основных средств и общей нормы амортизации.

Таблица 8.5.1.1

Расчет амортизации основных средств

№	Наименование основных средств	Амортизационная группа	Норма амортизации, %	Сумма амортизации руб.
1.	Блок дозирования метанола типа БНДР	4 группа	3,8 %	66887,6
2.	Гаситель пульсаций типа ПГА	5 группа	2,7 %	3334,5
3.	Блок – бокс (12х2,5х2,7 метров)	6 группа	1,8 %	1800
4.	Фильтр сетчатый жидкостный на всасывающей линии	6 группа	1,8 %	504
5.	Предохранительный клапан типа КП	5 группа	2,7 %	81
6.	Насос шестеренный	4 группа	3,8 %	742,064
7.	Обратный клапан	5 группа	2,7 %	83,403
8.	Насос-дозатор	4 группа	3,8 %	773.49
9.	Технологическая емкость	5 группа	2,7 %	17550
10	Перемешивающее устройство	5 группа	2,7 %	1102,95
11	Трубопроводная и запорная арматура	5 группа	2,7 %	945

					Расчет амортизации основных средств	Лист
						140
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

12	Датчик уровня	6 группа	1,8 %	501,3
13	Расходомер	6 группа	1,8 %	652,554
14	Датчик давления	6 группа	1,8 %	630
15	Манометр электроконтактный сигнализирующий	6 группа	1,8 %	107,478
16	Мановакуумметр	6 группа	1,8 %	36,54
17	Датчик засоренности фильтра	6 группа	1,8 %	41,4
18	Визуальный термометр	6 группа	1,8 %	22,23
19	Датчик температуры	6 группа	1,8 %	62,1
20	Датчик числа ходов плунжера	6 группа	1,8 %	21.96
21	Частотный преобразователь	6 группа	1,8 %	352,8
22	Рукав высокого давления РВД на трубопроводы с БРС • приема насоса • напора насоса	4 группа	3,8 %	969 969
23	Аппаратный шкаф управления	5 группа	2,7 %	526,5
24	Кабель (1кВ) 1х240 кв.мм.100 метров	6 группа	1,8 %	1868,4
	Итого			100565,3

						Лист
						141
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

8.5.3 Расчет численности персонала и фонда оплаты труда.

Таблица 8.5.3.1

	Оператор технологических установок	Оператор КИПиА
Разряд	5	4
Численность	1	1
Часовая тарифная ставка	90,63	101,15
Районный коэффициент, руб.	1,3	1,3
Премия 5 %	1,05	1,05
Итого, руб./час	123,71	109,4
Отработано часов	1903	1903
Итого, руб. за работу 1-го работника, руб	235420,1	287744,5
Общая сумма ЗП, руб.	523164,6	

Страховые взносы во внебюджетные фонды, обязательное страхование от несчастных случаев:

$$523164,6 * 30\% = 156949,4 \text{ руб.}$$

Сумма амортизационных отчислений определяется исходя из балансовой стоимости основных производственных фондов, нематериальных активов и утверждённых в установленном порядке норм амортизации, учитывая ускоренную амортизацию их активной части.

Прочие расходы, в число которых входят средства индивидуальной защиты, питание и перевозка бригады рабочих, составляют 10% от фонда оплаты труда:

$$523164,6 * 2\% = 10463,292 \text{ руб.}$$

					Расчет численности персонала и фонда оплаты труда.	Лист
						142
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Кроме перечисленных затрат в составе затрат на проведение организационно-технического мероприятия учитываются накладные расходы, связанные с организацией, управлением и обслуживанием производства.

Таблица 8.5.3.2

Состав затрат	Сумма затрат, руб.	Структура затрат, %
Затраты на оплату труда	523164,6	19,49
Отчисления на социальные нужды	156949,4	5,85
Затраты на электроэнергию	149943,6148	5,59
Материалы	141000,0	5,25
Амортизационные отчисления	100565,3	3,75
Расходы на эксплуатацию оборудования	1602300,0	59,69
Прочие затраты	10463,292	0,39
Всего затраты на мероприятие	2684386,207	100

По результатам расчетов видно, что структура затрат в основном состоит из расходов на оплату труда и затрат на оборудование для борьбы с гидратообразованием.

					Список литературы	Лист
						143
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Список литературы

1. Дядин Ю.А., Удачин К.А. Клатратные полигидраты пералкилониетовых солей и их аналогов // Журнал структурной химии. – Новосибирск, 1987-Т.28. - №3. - С.75-116.
2. Davidson D.W., Handa Y.P., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Tse J.S., Dahn J.E., Lee F., Calvert L.D. Crystallographic studies of clathrate hydrate. Part I: - Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1986, v. 141, pp. 141-149.
3. Davidson D.V. Clathrate hydrates in: Water. A comprehensive treatise, ed. by Franks F., N-Y, Plenum Press, 1973, v. 2, pp. 115-234.
4. Handa Y.P. Composition dependence of thermodynamic properties of xenon hydrate. - J.Phys.Chem., 1986, v. 90, № 22, pp. 5497-5498.
5. Munck J., Skjold-Jorgensen S., Rasmussen P. Computation of the formation of gas hydrates. - Chem. Eng. Sci., 1988, v. 43, № 10, pp. 2661-2672.
6. Anderson F.E., Prausnitz J.M. Inhibition of gas hydrates by methanol. - AIChE Journal, 1986, v. 32, № 8, pp. 1321-1333.
7. Истомин В.А., Якушев В.С., Карпюк В.В., Квон В.Г. Аналитический библиографический указатель литературы по газовым гидратам (1983-1987 гг.). - М.: ВНИИГАЗ, 1988. - 246 с.
8. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. - М.: Недра, 1992. - 236 с.
9. Гройсман А. Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. - Новосибирск: Наука, 1985. - 94 с.
10. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. - М.: Недра, 1980. - 296 с.
11. Пономарев Г.В. Условия образования гидратов природных и попутных газов. - Куйбышев: НИИНП, 1960. - Вып. 2. - С. 49-55.
12. Бухгалтер Э.Б. Расчет температуры гидратообразования в смесях углеводородов при высоких давлениях // Газовое дело. -1969. - № 5. - С. 8-9.
13. Mcleod H.D., Campbell J.M. // Journal of Petr. Techn. 1961, v. 222., pp. 590-594.
14. Heinse f. Aui'schluss und Gowiimung Flusiger und Gas Robstoffe. Freiberg, 1971, 147.
15. Степанова Г.С., Зайцев И.Ю., Бурмистров А.Г. Разработка сероводородсодержащих месторождений углеводородов. - М.: Недра. 1986. - 163 с.
16. Истомин В.А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сбора и промышленной обработки газа, и нефти. - М.: ВНИИГАЗ, 1990. - 214 с.

					Список литературы	Лист
						144
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

- 17.РМ 62-91-90 Методика расчета вредных выбросов в атмосферу от нефтехимического оборудования – Воронеж.: Воронежский филиал Гипрогазучук, 1990
- 18.Дегтярев Б.В., Бухгалтер Э.Б. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в северных районах. — М.: Недра, 1976. 197 с.
- 19.Гриценко А.И., Истомин В.А. Колушев Н.Р. Борьба с техногенными газовыми гидратами с использованием ингибиторов // Природные и техногенные газовые гидраты: Сб. науч. тр. - М.: ВНИИГАЗ, 1990. -С. 102-119.
- 20.Hammerschmidt E. G. - Gas, 1939, v. 83, № 9, p. 45-51.
- 21.Жданова Н. В., Халиф А.Л. Осушка газов. - 2-е изд. - М" Недра, 1975, 276 с.
- 22.Попов В.И., Семенова Т.В. Способы осушки природного газа абсорбентами Обз. инф. Сер. Транспорт и хранение газа, М.: ВНИИЭГазпром, 1974, 36 с.
- 23.Макогон Ю. Ф. Докт. дисс. М., ВНИИГаз, 1975.
- 24.Макогон Ю. Ф Саркисянц Г. А. Предупреждение образования гидратов при добыче и транспорте газов., Недра, 1966, 187 с.
- 25.Макогон Ю. Ф. Гидраты природных газов. М., Недра, 1974, 208 с.
- 26.Черский Н. В. и др. Практические рекомендации по предупреждению гидратообразования на газовых промыслах Севера. Якутск, изд-во СО АН СССР, 1977, 51 с.
- 27.Кошелев В. С. Фомина В. И. Бык С. Ш. - Газовая промышленность, 1974, № 4, с. 29.
- 28.Макогон Ю. Ф. Лисичкин Г. В. - ЭИ ВНИИЭГазпром, 1972, № 1, с. 3-9.
- 29.Маленко Э. В. и др. - ЭИ ВНИИЭГазпром 1975 № 17, 26 с.
- 30.Царев В. П. Мордовская Н. И. - Газовая промышленность, 1976, № 1 О, 36 с.
- 31.Свентославский В. В., Азеотропия и полиазеотропия.: Пер. с англ./Под ред. Л. А. Серафимова. М., Химия, 1968, 176 с.
- 32.Стрижев И. Н., Ходанович И. Е. Добыча газа. М., Гостоптехиздат, 1946. 376 с.
- 33.Сайфеев Т. А.Тойгузин Н. И. - Газовое дело 1972 № 5 с. 24.
- 34.Сборник документов по безопасности работы с метанолом на объектах министерства газовой промышленности – М.: ВНИИГАЗ, 1987. – 73с.
- 35.ВППБ 01-04-98. Правила пожарной безопасности для предприятий и организаций газовой промышленности/Минтопэнерго. – М.: 1998. - 105 с.
- 36.ГОСТ 12.1.005–88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 50 с.

					Список литературы	Лист
						145
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

37. Карпеев Ю.С. Охрана труда в нефтяной и газовой промышленности. Вопросы и ответы: Справочник. - М.: Недра, 1991. – 399 с.37
38. http://polyguanidines.ru/a_guanidini&metanol&5.htm
39. ГОСТ 12.1.003-83 Шум. Общие требования безопасности. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 6 с.
40. ГОСТ 12.1.004–91 Пожарная безопасность. Общие требования. – М.: Изд-во стандартов, 1996. – 83 с.
41. ГОСТ 12.0.003. -74. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 6 с.
42. ГОСТ 12.4.011-89 Средства защиты работающих. Общие требования и классификация. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 7 с.
43. ГОСТ 12.1.019–79 Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. – М.: Изд-во стандартов, 1979. – 5 с.
44. Мазур И.И., Иванцов О.М., Молдаванов О.И. Конструктивная надежность и экологическая безопасность трубопроводов. – М.: недра, 1990. – 264 с.
45. ГОСТ 12.1.011–78 Смеси взрывоопасные. Классификация и методы испытаний. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 20 с.
46. Фертикова Е.П. // Газовая промышленность. – 2008. – № 5. – С. 40.
47. Р.Р. Юнусов, С.Н. Шевкунов, Дедовец С.А. и др. // Газовая промышленность. – 2007. – № 12. – С. 52.
48. В.А. Истомин, Ланчаков Г.А., Ставицкий В.А. и др. // Газовая промышленность. – 2008. – № 8. – 43с.
49. Михельсон Л.В. // Газовая промышленность. – 2008. – №3. – с. 14.
50. <https://www.methanex.com/sites/default/files/about-methanol/safe-handling-methanol/SDS/Methanol-67-56-1-RU.pdf>
51. ГОСТ 2222-95 Метанол технический. Технические условия – Минск.: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1995 – 19 с.
52. ГОСТ 17.0.0.01-76 Система стандартов в области охраны природы и улучшения использования природных ресурсов. Основные положения – М.: Стандартиформ, 2008 – 5с.

					Список литературы	Лист
						146
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		