

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа: Инженерная школа природных ресурсов  
 Направление подготовки (специальность): 21.03.01 Нефтегазовое дело  
 Отделение школы (НОЦ): Отделение нефтегазового дела

### БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
<b>ОСОБЕННОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ СКВАЖИН</b>

УДК 622.279.72:519.876

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Б7П	Рябов Артём Дмитриевич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Максимова Юлия Анатольевна			

### КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Спицына Любовь Юрьевна	К.Э.Н.		31.03.2021

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Фех Алина Ильдаровна			

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Максимова Юлия Анатольевна			

**Планируемые результаты обучения**

<b>Код</b>	<b>Результат освоения ООП</b>	<b>Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон</b>
P1	Применять базовые естественнонаучные, социально-экономические, правовые и специальные знания в области нефтегазового дела, самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности	<i>Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (ОК(У)-1, ОК(У)-2, ОК(У)-4, ОК(У)-6, ОК(У)-7, ОК(У)-8, ОПК(У)-1, ОПК(У)-2)</i>
P2	Решать профессиональные инженерные задачи на основе информационной и библиографической культуры с применением информационно-коммуникационных технологий и с учетом основных требований информационной безопасности	<i>Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ ОК(У)-3, ОК(У)-5, ОК(У)-9, ОПК(У)-5, ОПК(У)-6)</i>
P3	Осуществлять и корректировать технологические процессы при эксплуатации и обслуживании оборудования нефтегазовых объектов	<i>Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (ПК(У)-1, ПК(У)-2, ПК(У)-3, ПК(У)-6, ПК(У)-7, ПК(У)-8, ПК(У)-10, ПК(У)-11)</i>
P4	Выполнять работы по контролю промышленной безопасности при проведении технологических процессов нефтегазового производства и применять принципы рационального использования природных ресурсов а также защиты окружающей среды в нефтегазовом производстве	<i>Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ, (ПК(У)-4, ПК(У)-5, ПК(У)-9 ПК(У)-12, ПК(У)-13, ПК(У)-14, ПК(У)-15)</i>
P5	Получать, систематизировать необходимые данные и проводить эксперименты с использованием современных методов моделирования и компьютерных технологий для решения расчетно-аналитических задач в области нефтегазового дела	<i>Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (ОПК(У)-4, ПК(У)-23, ПК(У)-24)</i>
P6	Использовать стандартные программные средства для составления проектной и рабочей и технологической документации в области нефтегазового дела	<i>Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ ОК(У)-4, ОПК(У)-3, ОПК(У)-5, ОПК(У)-6, ПК(У)-25, ПК(У)-26)</i>
P7	Работать эффективно в качестве члена и руководителя команды, формировать задания и оперативные планы, распределять обязанности членов команды, нести ответственность за результаты работы при разработке и эксплуатации месторождений	<i>Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (ОПК(У)-4, ПК(У)-9, ПК(У)-14), требования профессионального стандарта 19.021 Специалист по промысловой геологии</i>
P8	Управлять технологическими процессами, обслуживать оборудование, использовать любой имеющийся арсенал технических средств, обеспечивать высокую эффективность при разработке и реализации проектов нефтегазовых объектов	<i>Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (ОПК(У)-5, ОПК(У)-6, ПК(У)-9, ПК(У)-11), требования профессионального стандарта 19.007 Специалист по добыче нефти, газа и газового конденсата</i>
P9	Повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности на опасных производственных объектах, соблюдать правила охраны труда и промышленной безопасности, выполнять требования по защите окружающей среды	<i>Требования ФГОС ВО, СУОС ТПУ (ОПК(У)-6, ОПК(У)-7, ПК(У)-4, ПК(У)-7, ПК(У)-13), требования профессионального стандарта 19.007 Специалист по добыче нефти, газа и газового конденсата, 19.021 Специалист по промысловой геологии.</i>

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа: Инженерная школа природных ресурсов  
 Направление подготовки (специальность): 21.03.01 Нефтегазовое дело  
 Отделение школы (НОЦ): Отделение нефтегазового дела

УТВЕРЖДАЮ:  
 Руководитель ООП

\_\_\_\_\_  
 (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
2Б7П	Рябов Артём Дмитриевич

Тема работы:

Особенности математического моделирования процессов прогнозирования и образования газовых гидратов в процессе эксплуатации скважин	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	89-12/с от 30.03.2021

Срок сдачи студентом выполненной работы:	28.06.2021
--	------------

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<b>Исходные данные к работе</b>	Тексты и графические материалы отчетов и исследовательских работ, фондовая и научная литература, технологические регламенты, нормативные документы.
<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>	Обзор современных подходов к образованию газовых гидратов. Анализ особенностей образования газовых гидратов. Физико-химические процессы связанные с гидратами. Математическое обоснование для применения технологий по борьбе с гидратами. Анализ технологий борьбы с гидратообразованием. Сравнительный анализ химических реагентов ингибиторов гидратообразования. Расчет расхода метанола.

<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b> <i>(с указанием разделов)</i>
--

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Доцент, к.э.н. Спицына Любовь Юрьевна
Социальная ответственность	Старший преподаватель, Фех Алина Ильдаровна
<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>	
Анализ современного состояния проблем обнаружения и ликвидации газовых гидратов	
Математическое моделирование и предупреждение гидратообразования в процессах добычи нефти и газа	
Выводы и сравнительный анализ	
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	
Социальная ответственность	

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	30.03.2021
---	------------

**Задание выдал руководитель / консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Максимова Юлия Анатольевна			30.03.2021

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Б7П	Рябов Артём Дмитриевич		30.03.2021

## ОБОЗНАЧЕНИЯ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ

**КС-I** – кристаллическая структура первого типа

**КС-II** – кристаллическая структура второго типа

**ДЭГ** – диэтиленгликоль

**ТЭГ** – триэтиленгликоль

**ЭГ** - этиленгликоль

**КНИ** - kinetic hydrate inhibitors

**НДИ** – низкодозированный ингибитор

**АСИ** - антисвязующий ингибитор

**ПАВ** – поверхностно-активные вещества

**КИГ** – кинетические ингибиторы гидратообразования

**ТИГ** – термодинамические ингибиторы гидратообразования

**ВМС** – высокомолекулярные соединения

**ЭМП** – электромагнитное поле

**УКПГ** – установка комплексной подготовки нефти

**НГКМ** – нефтегазоконденсатное месторождение

**НКТ** – насосно-компрессорные трубы

**ЭК** – эксплуатационная колонна

**ОПИ** – опытно-промышленные испытания

**МОП** – межочистной период

**ГНО** – глубинное насосное оборудование

**СПО** – смоло-парафиновые отложения

**МЭД** – минимально-эффективная дозировка

**КП** – кустовая площадка

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 111 страницы, в том числе 19 рисунков, 33 таблицы. Список литературы включает 28 источников. Работа содержит 0 приложений.

Ключевые слова: гидрат, гидратообразование, борьба с гидратами, математическая модель, кинетический ингибитор.

Объектом исследования является комплексный подход к образованию газовых гидратов, возможность их прогнозирования, предупреждения и ликвидации.

Цель исследования – анализ существующих математических моделей образования гидрата и методов борьбы и их применимость в различных условиях.

В процессе исследования были подробно рассмотрены зависимости образования газовых гидратов, отличительные особенности их видов. Проведен расчет по предложенным математическим моделям для определения условий образования гидратов и расчета расхода метанола для месторождения. Проведен анализ методов борьбы с отложениями гидратов и кинетических ингибиторов, как иностранного производства, так и отечественных разработок.

Предложено обоснование использования определенных методов борьбы с гидратами основанное на факторах, влияющих на скорость образования гидратов.

Область применения: добывающие скважины и промышленные трубопроводы.

Потенциальная экономическая эффективность связана с заменой метанола на более эффективные кинетические ингибиторы, позволяющие значительно снизить концентрацию ингибитора в потоке газа и уменьшить его потребление.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	10
1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМ ОБНАРУЖЕНИЯ И ЛИКВИДАЦИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ.....	12
1.1 Анализ осложнений связанных с отложениями газовых гидратов .....	12
1.2 Определение газового гидрата и механизм его образования.....	13
1.2.1 Гидраты I типа .....	14
1.2.2 Гидраты II типа.....	15
1.2.3 Размеры молекул .....	17
1.3 Особенности формирования газовых гидратов .....	19
1.4 Факторы, влияющие на скорость роста газовых кристаллогидратов.....	22
1.4.1 Температура и давление.....	22
1.4.2 Дисперсность воды.....	24
1.4.3 Растворы и активаторы .....	25
1.4.4 Турбулизация системы.....	27
1.4.5 Теплопередача .....	28
1.4.6 Физические поля.....	29
2 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ГАЗА .....	31
2.1 Расчет основных молекулярных и энергетических параметров газового гидрата .....	31
2.1.1 Расчет молекулярных параметров образующегося гидрата из индивидуальных газов .....	31
2.1.2 Определение энергетических параметров образующегося гидрата из индивидуальных газов .....	33

2.2 Молекулярная термодинамическая методика определения существования гидратов смеси газов.....	36
2.3 Моделирование образования гидрата в промысловых трубопроводах.....	40
2.4 Моделирование образования гидрата в скважине.....	46
2.5 Обзор современных методов борьбы с гидратообразованием.....	48
2.5.1 Безингибиторные методы.....	48
2.5.2 Ингибиторы стандартного применения.....	50
2.5.3 Перспективные ингибиторы гидратообразования.....	52
2.5.4 Биоингибиторы.....	55
2.6 Кинетические ингибиторы.....	55
2.6.1 Анализ исследования кинетического ингибитора (Luvicap) на способность ингибировать гидраты двух типов.....	55
2.6.2 Перспективы замены метанола кинетическими ингибиторами гидратообразования в системах сбора газа месторождений провинции Сычуань, Китай (PVCap).....	59
2.6.3 Анализ опытно-промысловых испытаний для определения минимально-эффективной дозировки реагентов (ИТПС-РГД, УноКем 50001 марки А) на Юрубчено -Тохомском месторождении.....	66
2.7 Расчет расхода ингибитора гидратообразования на НГКМ.....	69
2.7.1 Расчет распределения температуры и давления в трубопроводе.....	69
2.7.2 Расчет расхода метанола.....	71
3 ВЫВОДЫ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ.....	74
4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	81
4.1 Потенциальные потребители технологии.....	81
4.2 Технология QuaD.....	83

4.3	Бюджет технологии применения ингибитора для предотвращения образования газовых гидратов .....	84
4.3.1	Расчет стоимости ингибитора и оценка ресурсосбережения .....	84
4.3.2	Расчет стоимости трубопровода .....	86
4.3.3	Расчет общей стоимости закачки ингибитора .....	88
4.4	Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности технологии .....	88
4.5	SWOT-анализ.....	90
4.6	Разработка графика анализа технологии.....	93
4.7	Вывод по экономическому разделу.....	95
5	СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ .....	98
5.1	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....	98
5.2	Производственная безопасность .....	99
5.3	Экологическая безопасность .....	104
5.4	Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	106
	Заключение .....	108
	СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	109

## ВВЕДЕНИЕ

Гидратообразование определенно негативно влияет на работу всей нефтегазовой отрасли. Гидраты значительно уменьшают подачу нефти из-за засорения зоны около забоя скважины и осложняют подъем жидкости на поверхность. Для комплексов подготовки и сбора скважинной продукции гидраты также имеют негативный фактор при отложении их на трубопроводах, увеличивая сопротивление для движения нефти, а это в свою очередь увеличивает затраты на потребление энергии. Сборные коллекторы теряют свой ресурс вследствие наличия гидратов в потоке добываемой жидкости, изнашивая их. Технологические процессы могут быть остановлены или проходить при аварийных режимах, если в потоке присутствуют гидраты. В транспорте скважинной жидкости эффективность работы трубопроводов может значительно уменьшиться.

Как следствие существует острая необходимость рассчитывать параметры, которые бы описывали процессы формирования кристаллогидратов, для решения задач, направленных на предупреждение образования гидратов или борьбы с ними, это значит иметь аппарат для эффективной разработки месторождений и учета образования техногенных гидратов. Эти проблемы наталкивали ученых на разработку методик расчета условий образования гидратов, которые выведены на основе экспериментальных данных. Но возникла еще одна проблема, связанная с универсальностью применения таких методик для различных месторождений. Это говорит о том, что разные условия могут показать разительно отличающиеся результаты от истинных параметров.

Именно такие проблемы дали толчок для развития многих математических способов моделирования образования гидратов на промыслах, которые основаны на различных допущениях.

Поэтому существует огромное количество математических моделей и методик расчета газовых гидратов, применимые для различных условий эксплуатации месторождений.

Для выпускной квалификационной работы цель представляет собой определение зависимостей образования гидратных структур и методов их определения для подбора технологий, связанных с отложениями газовых гидратов и оценка эффективности применения ингибиторов гидратообразования.

Сформулированы следующие задачи:

1. Определить причины образования газовых гидратов и различий их видов, а также зависимости скорости роста.
2. Применить математические модели для расчета образования газовых гидратов в различных условиях.
3. Обосновать использование методов борьбы с газовыми гидратами.
4. Проанализировать условия применимости современных ингибиторов гидратообразования

# **1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМ ОБНАРУЖЕНИЯ И ЛИКВИДАЦИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ**

## **1.1 Анализ осложнений связанных с отложениями газовых гидратов**

На поздней стадии эксплуатации залежей месторождения появился ряд негативных технологических факторов функционирования внутрипромысловой системы сбора газа, таких как перекрытие сечения трубопровода, гидратами, льдом, механическими примесями, накоплением жидкости. Основными техническими решениями, обеспечивающими оптимальные гидравлические и тепловые режимы внутрипромыслового транспорта газа, являются выбор диаметра трубопровода (с учетом расхода газа в течение всего периода разработки месторождения) и его теплоизоляция. С целью предотвращения образования отложений гидратов (или льда) осуществляется подача метанола.

Теплоизолированные промысловые газопроводы (коллекторы и шлейфы) в системе «куст – скважина – УКПГ» месторождения имеют надземную прокладку. Надземная прокладка промысловых трубопроводов обусловлена сложными и особо сложными геокриологическими условиями территории. Активный теплообмен в случае подземной их прокладки привел бы к протаиванию пород и, как следствие, нарушению пространственной ориентации газопроводов. Промысловые газопроводы НГКМ проложены трубами большого диаметра, для обеспечения добычи больших объемов газа в начальный период разработки залежи. Термобарические режимы работы шлейфов месторождения в начальный период его разработки детально проанализированы. В частности, было отмечено, что в зимнее время года температура газа в трубопроводах снижается в среднем на 0,25–0,5 градус/км. В последние годы в связи с уменьшением объемов добычи газа, скорости газа в шлейфах снизились. Это привело к более существенному влиянию температуры воздуха на термобарические условия работы шлейфов (более сильное охлаждение газа по трассе трубопровода в зимнее время года), а также к увеличению содержания жидкости в трубопроводах (истинное содержание жидкости в сечении трубопровода становится существенно больше

расходного). На всем протяжении газопроводов имеются пониженные участки, соответствующие оврагам и переходам через водные преграды. Из-за низких скоростей потока эти места наиболее критичны с точки зрения накопления в них жидкой фазы, причем безотносительно варианта прокладки трубопровода. Таким образом, при надземной прокладке шлейфов уменьшение расходов газа по трубопроводам и, следовательно, скоростей газожидкостного потока, несовершенство теплоизоляции, снижение устьевых температур газа на скважинах в итоге приводят к значительному снижению температуры потока на входе в УКПП (особенно при сильном ветре и низкой температуре окружающей среды, доходящей до  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). В начальном периоде разработки месторождения в условиях высоких давлений и температур на устьях скважин термодинамические параметры работы шлейфов скважин залежей могли находиться только в режиме образования гидратов. Однако в условиях падающей добычи термобарические параметры работы шлейфов в зимнее время года постепенно перемещаются в зону образования льда. Это связано с тем, что давление газа в трубопроводе оказывается ниже давления гидратообразования, тогда как температура газа на конечном участке шлейфа может опуститься ниже  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Анализ работы промысловых трубопроводов показывает, что на НГКМ в настоящее время  $\sim 75\%$  от общего количества шлейфов работают в зимнее время года только в режиме возможного образования льда,  $\sim 10\%$  могут находиться как в режиме образования льда, так и гидратов и только  $15\%$  – в режиме гидратообразования. Эти условия требуют поиск новых технических решений для его предупреждения.

## **1.2 Определение газового гидрата и механизм его образования**

Гидраты - это твердые кристаллические соединения, образованные водой и молекулами. Они входят в более крупный класс химических соединений, известных под названием «клатратов» или «соединений включения». Клатратами называют соединения, в которых молекулы одного вещества заключены внутри структур, образованных молекулами другого вещества. Объектом исследования будут водные клатраты, также называемые

гидратами, но наряду с ними существуют и другие виды клатратных соединений.

Гидраты классифицируют по типам в зависимости от расположения молекул воды в кристаллической решетке и, соответственно, строения решетки. В нефтегазовой промышленности широко встречаются два типа гидратов. Их называют гидратами I и II типа, а иногда структурами I и II. Существует также третий тип гидратов, который называется тип H (структура H), однако он встречается намного реже.

Краткие сравнительные характеристики гидратов I и II типов приводятся в таблице 1. Типы полиэдрических ячеек, образующих структуру решетки в гидратах I и II типов, показаны на рисунке 1.

### 1.2.1 Гидраты I типа

Самую простую структуру решетки имеют гидраты I типа. Он образован ячейками с полостями двух видов: 1) в форме додекаэдра, т. е. двенадцатигранника, каждая грань которого имеет форму правильного пятиугольника 2) в форме тетракайдекаэдра, т. е. четырнадцатигранника, имеющего 12 пентагональных и две гексагональные грани.

Додекаэдрические полости по размеру меньше тетракайдрических, поэтому первые часто называют малыми полостями, а вторые большими.

В гидратах I типа каждая ячейка решетки состоит из 46 молекул воды. Если все полости решетки заняты молекулами-гостями (так называют молекулы газа, которые находятся внутри решетки), теоретическая формула ячейки имеет следующий вид:  $X \cdot 5,75H_2O$ , где X - молекулы гидратообразующего вещества.

В литературе можно часто встретить чрезмерно упрощенные схемы строения кристаллической решетки гидратов. Например, элементарными ячейками решетки часто называют только додекаэдрические полости. Это неверно. Строение гидратов правильно показано на рисунке 1.

Одна из причин, в силу которых долгое время не удавалось установить кристаллическую структуру гидратов, заключается в их нестехиометричности.

Это означает, что для образования стабильного гидрата не обязательно, чтобы все полости решетки были заняты молекулами-гостями. Степень заполнения полостей является функцией температуры и давления. Поэтому фактическое строение гидрата отличается от теоретических формул, описанных выше.

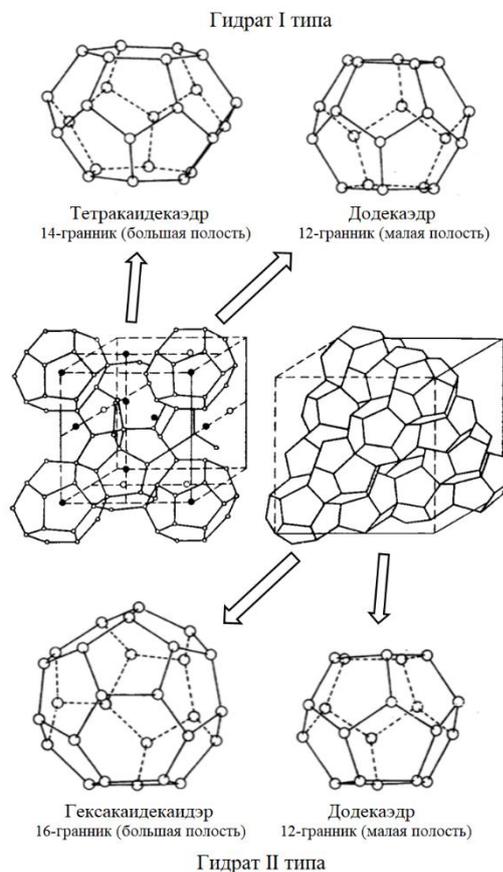


Рисунок 1 – Решетки гидратов I и II типа

К наиболее распространенным веществам, образующим гидраты I типа, относятся метан, этан, двуокись углерода и сероводород. В гидратах  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  молекулы-гости могут занимать как малые, так и большие полости. Молекулы этана, в отличие от них, могут занимать только большие полости.

### 1.2.2 Гидраты II типа

Структура гидратов II типа намного сложнее, чем структура гидратов I типа. В гидратах II типа решетка также образована двумя видами ячеек. Структурные ячейки в гидратах II типа имеют форму: 1) додекаэдра 12-гранника, в котором каждая грань имеет форму равностороннего пятиугольника; 2) гексакаидекаэдра 16-гранника, имеющего 12 пентагональных

граней и четыре гексагональные грани. Додекаэдрические полости по размеру меньше гексакайдекаэдрических.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики гидратов I и II типа [1]

	Тип I	Тип II
Количество молекул воды в одной ячейке решетки, $m_{wI,II}$	46	136
Количество полостей в одной ячейке решетки:		
малых, $b_{scI,II}$	2	16
больших, $b_{lcI,II}$	6	8
Теоретическая формула ячейки*		
при заполнении всех полостей	X·5,75 H <sub>2</sub> O	X·5,67 H <sub>2</sub> O
молярная доля гидратообразующего вещества	0,1481	0,1500
при заполнении только больших полостей	X·7,67 H <sub>2</sub> O	X·17H <sub>2</sub> O
молярная доля гидратообразующего вещества	0,1154	0,0556
Диаметр полости, Å		
малой	7,9	7,8
большой	8,6	9,5
Объем одной ячейки каркаса, м <sup>3</sup>	$1,728 \cdot 10^{-27}$	$5,178 \cdot 10^{-27}$
Примеры гидратообразующих веществ	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , изо- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , N <sub>2</sub>
*X – молекулы гидратообразующего вещества		

Ячейка решетки гидрата II типа образована 136 молекулами воды. Если все полости решетки заняты молекулами-гостями. теоретическая формула ячейки имеет следующий вид: X·5,67H<sub>2</sub>O, где X - молекулы

гидратообразующего вещества. Или же, как это чаще всего бывает, если молекулами-гостями заняты только большие полости, теоретическая формула имеет вид:  $X \cdot 17H_2O$ .

Как и у гидратов I типа состав гидратов II типа нестехиометрический, поэтому фактический состав гидрата отличается от теоретической формулы.

Среди наиболее распространенных веществ, образующих гидраты II типа, в природном газе присутствуют азот, пропан и изобутан. Любопытно, что молекулы азота в гидратах II типа могут занимать как большие, так и малые полости. Молекулы пропана и изобутана, напротив, занимают только большие полости.

### **1.2.3 Размеры молекул**

Зависимость между размером молекулы и типом образующегося гидрата была впервые обнаружена Фон Штакельбергом. Он построил графическую схему (которая с небольшими изменениями показана на рисунке 2), показывающую зависимость типа гидрата от величины молекулы-гостя.

В верхней части диаграммы помещены молекулы малых размеров, а по мере движения вниз по графику размеры молекул увеличиваются. Самые маленькие размеры имеют молекулы водорода и гелия, диаметр которых составляет соответственно 2,7 и 2,3 Å ( $1\text{Å} = 1 \cdot 10^{-10}$  м). Как видно из схемы, молекулы диаметром менее 3,8 Å не образуют гидратов.

При увеличении размеров молекулы (т. е. по мере продвижения вниз по шкале) мы встретим первые из гидратообразующих веществ, среди которых криптон и азот. На схеме показана область, заключенная между двумя широкими заштрихованными границами, - молекулы с размерами, находящимися в этом диапазоне (приблизительно от 3,8 до 4,2 Å), образуют гидраты II типа. Молекулы этих веществ достаточно малы и могут занимать как малые, так и большие полости решетки в структуре гидратов этого типа.

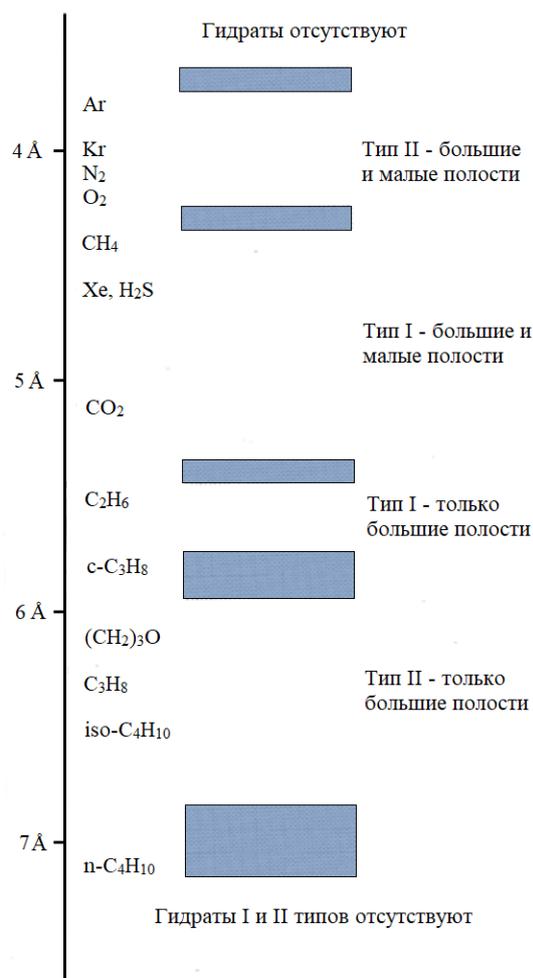


Рисунок 2 – Сравнительная диаграмма размеров молекул-гостей, типов гидратов и занимаемых полостей решетки [1]

Ниже по шкале располагается следующая область (в интервале приблизительно от 4,4 до 5,4 Å), в которую входят метан, сероводород и двуокись углерода. Молекулы, размеры которых находятся в этом диапазоне, являются гидратообразователями I типа и достаточно малы, чтобы занимать как малые, так и большие полости решетки.

В следующей области на диаграмме располагаются еще более крупные молекулы (приблизительно от 5,6 до 5,8 Å). Эта область имеет довольно узкие пределы, и из важных веществ в нее попадает только этан. Молекулы, имеющие размеры в этих пределах, образуют гидраты I типа, но могут занимать только большие полости. Молекулы этих веществ слишком велики, чтобы разместиться в малых полостях в структурах гидрата I типа.

Следующая группа веществ с еще более крупными молекулами (в пределах приблизительно от 6,0 до 6,9 Å) представлена пропаном и изобутаном. Молекулы этих веществ образуют гидраты II типа, но могут занимать только большие полости в гидратах II типа. Эти молекулы слишком велики, чтобы разместиться в малых полостях в структурах гидратов II типа.

После этого наступает предел. Молекулы размером более 7Å не способны образовывать гидраты I и II типа. Соответственно, молекулы таких веществ, как пентан, гексан и высшие углеводороды парафинового ряда не являются гидратообразователями.

### **1.3 Особенности формирования газовых гидратов**

Способность воды образовывать гидраты объясняется наличием в ней водородных связей. Водородная связь заставляет молекулы воды выстраиваться в геометрически правильные структуры. В присутствии молекул некоторых веществ эта упорядоченная структура стабилизируется и образуется смесь, выделяемая в виде твердого осадка.

Кристаллические решетки гидратов имеют сложное, трехмерное строение, где молекулы воды образуют каркас, в полостях которого находятся заключенные молекулы-гости.

Считается, что стабилизация кристаллической решетки в присутствии молекул-гостей обусловлена ван-дер-ваальсовыми силами, которые возникают из-за межмолекулярного притяжения, не связанного с электростатическим притяжением. Водородная связь отличается от ван-дер-ваальсовых сил тем, что она обусловлена сильным электростатическим притяжением, хотя некоторые исследователи относят водородную связь к ван-дер-ваальсовым силам.

Еще одна интересная особенность газовых гидратов заключается в отсутствии связей между молекулами-гостями и хозяевами. Молекулы-гости могут свободно вращаться внутри решеток, образованных молекулами-хозяевами. Это вращение молекул было подтверждено с помощью спектроскопических измерений. Таким образом, данные соединения можно наилучшим образом описать как твердые растворы.

Для образования гидрата необходимы следующие три условия.

1. Благоприятные термобарические условия. Образованию гидратов благоприятствует сочетание низкой температуры и высокого давления.
2. Наличие гидратообразующего вещества. К гидратообразующим веществам относятся метан, этан и двуокись углерода.
3. Достаточное количество воды. Воды не должно быть ни слишком много, ни слишком мало

В системе газ – жидкая фаза воды при определенных термобарических условиях на равновесной кривой или выше вокруг отдельных молекул индивидуального газового компонента и паров воды, находящихся в равновесном состоянии с ее жидкой фазой, вначале формируются гидратные полости из льдоподобных ассоциатов молекул воды. Для примера представлены процессы формирования таких полостей, которыми поглощаются молекулы метана (рисунок 3, а, б) или этана (рисунок 3, в, г). В каждой полости заключена одна молекула газа. Также образуются полости, в каждой из которых находится молекула воды, захватываемая из водяного пара, находящегося в равновесном состоянии с гидратообразующей системой. Размер и форма поглощаемой молекулы определяют то, какая полость будет образовываться. Поглощенные молекулы не могут самопроизвольно покинуть полости в связи с тем, что они заключены в прочный льдоподобный каркас из молекул воды, не разрушающийся при условиях гидратообразования.

Процесс формирования гидратной полости подобен процессу адсорбции молекул газа твердой поверхностью, которой в случае гидратообразования являются локальные льдоподобные ассоциаты молекул воды.

При формировании каждой гидратной полости в ней происходит повышение давления от давления газовой системы до величины давления насыщенных паров поглощаемого компонента при температуре гидратообразования. Объединения полостей образуют гидратные кристаллические структуры. При их образовании выделяется тепловая энергия

кристаллизации воды в лед, который в дальнейшем трансформируется в гидратную решетку.

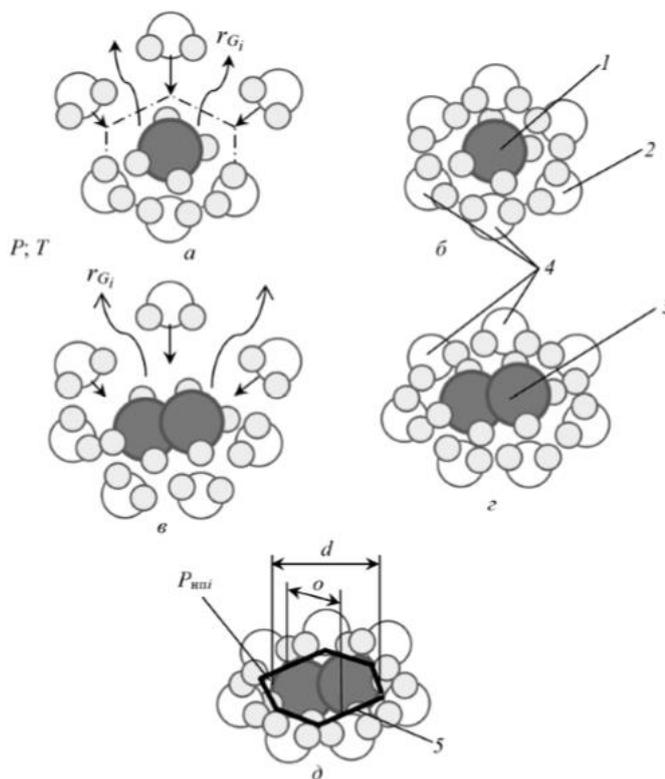


Рисунок 3 – Процессы формирования гидратных полостей из молекул метана (а, б), этана (в, z) и сформированная гидратная полость (d)

1 – молекула метана; 2 – молекула воды; 3 – молекула этана; 4 – льдоподобные ассоциаты молекул воды; 5 – «отверстие»;  $d$  – характерный размер молекулы;  $o$  – характерный размер «отверстия»;  $P, T$  – давление и температура газовой системы;  $P_{ни}$  – давление насыщенного пара поглощаемого компонента;  $r_{Gi}$  – энергия, выделяемая в процессе поглощения  $i$ -го компонента газа единичной полостью, кДж/моль

Процесс образования гидратов в системе газ – лед аналогичен процессу, описанному выше. Отличие состоит в том, что льдоподобные каркасы полостей образуются не из жидкой воды. Вокруг каждой молекулы газа непосредственно из льда формируется каркас гидратной полости с выделением энергии. Объединения полостей в свою очередь образуют путем трансформации гидратные кристаллические структуры. В обоих случаях трансформация ледяных каркасов полостей в гидратную кристаллическую решетку структуры

типа I является процессом экзотермическим, а в структуру типа II – эндотермическим.

#### **1.4 Факторы, влияющие на скорость роста газовых кристаллогидратов**

Для предупреждения и борьбы с кристаллогидратами необходимо знать время и скорость их роста. Из всех вопросов, связанных с изучением газовых гидратов, вопрос о кинетике гидратообразования является наиболее сложным. Изучение факторов, влияющих на скорость процесса гидратообразования, является важной задачей, решение которой позволит разработать новые и модернизировать существующие технологические приемы по предупреждению и борьбе с кристаллогидратами. Основные факторы представлены ниже [1].

##### **1.4.1 Температура и давление**

Скорость роста гидратов зависит от степени пересыщения  $\Delta P$  и термодвижущей силы  $\Delta T$  или степени переохлаждения. Под степенями пересыщения и переохлаждения понимают, соответственно, разности давлений и температур среды, в которой происходит процесс гидратообразования, и их равновесных значений. С увеличением  $\Delta T$ , при прочих равных условиях, скорость роста гидратов возрастает. Однако отмечается, что большая скорость роста гидрата приводит к меньшему заполнению полостей кристалла газом и к меньшей устойчивости получаемого гидрата. Устойчивость гидрата зависит от  $\Delta P$ . Под устойчивостью гидрата понимается давление его диссоциации при  $t \sim 0^\circ\text{C}$ .

При одинаковой  $\Delta T$  скорость роста гидратов структуры I типа более чем в пять раз превышает скорость роста гидратов структуры II типа. На рисунке 4 представлена кинетика роста гидратов природного газа и этилена при температуре 278 К. При пленочном росте гидрата на свободной поверхности воды с увеличением  $\Delta T$  наблюдается экстремум скорости роста газовых гидратов метана и этана (рисунок 5). С увеличением скорости охлаждения системы уменьшается начальная температура роста гидратов. Например, для смеси пропан–бутан при  $p = 1,01$  МПа и скорости охлаждения 1 К/ч

температура гидратообразования – 275,1 К, при 5 К/ч – 274,6 К (на 0,5 К меньше). Процесс перехода газа в гидратную фазу до полного ее насыщения во времени имеет экспоненциальный характер, например, как показано на графиках (рисунок 6) для природного газа.

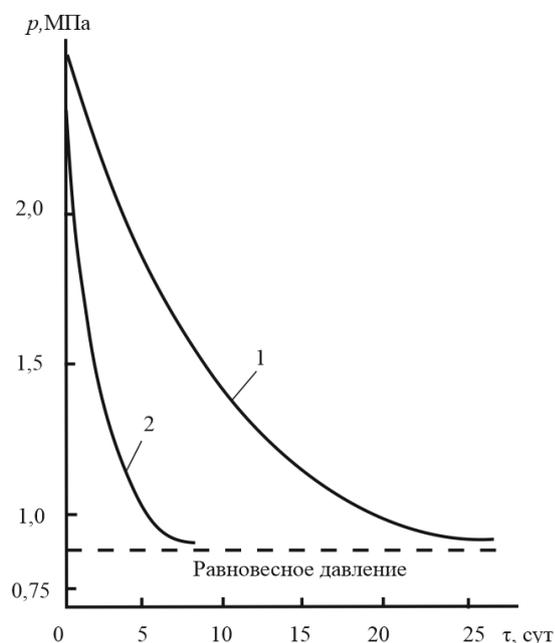


Рисунок 4 – Кинетика роста гидратов природного газа структуры II типа (1), и этилена структуры I типа (2) при температуре 278 К

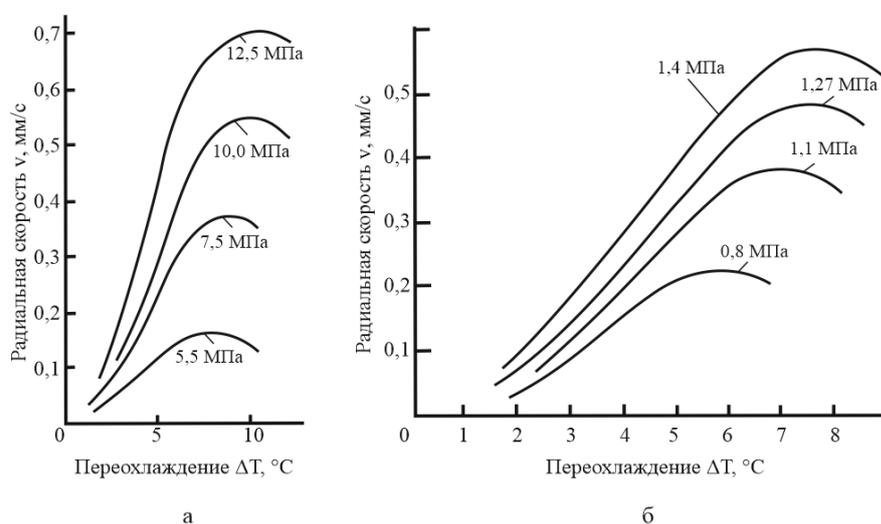


Рисунок 5 – Зависимость скорости роста гидрата метана (а) и этана (б) от степени переохлаждения и давления (цифры на линиях – давление процесса)

Понижение температуры процесса и повышение давления приводят к увеличению скорости гидратообразования. Снижение температуры с повышением давления увеличивает скорость гидратообразования до определенной величины, после чего скорость остается постоянной (рисунок б). Например, при температурах порядка 271...275. К увеличение давления мало влияет на скорость перехода газа в гидратную фазу. Условия эксперимента:  $p = 0,15...0,4$  МПа,  $T = 264... 274$  К.

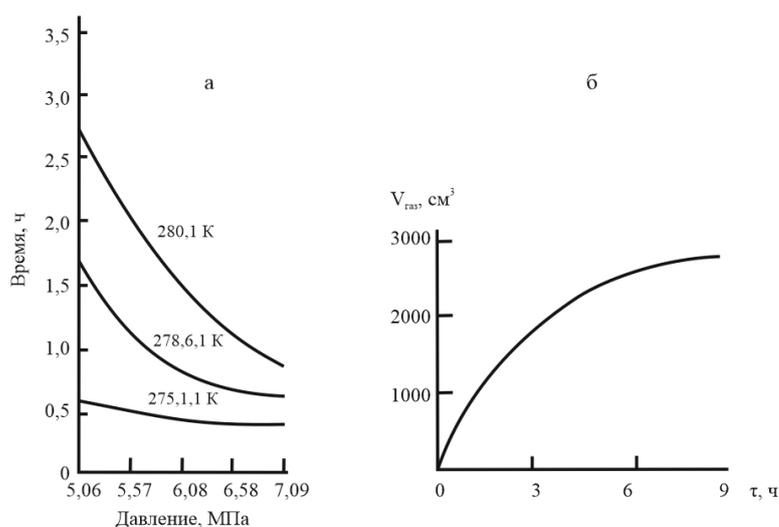


Рисунок 6 – Зависимость перехода 100 мл природного газа в гидратную решетку от давления при разных температурах (а), динамика перехода природного газа в гидратную фазу (б)

#### 1.4.2 Дисперсность воды

На скорость роста гидратов влияет дисперсность воды в газожидкостной системе. Известно, что при уменьшении радиуса капле воды до микронных размеров их замерзание не происходит при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а смещается в отрицательную область температур. Так, например, для частиц диаметром 1,5... 2,5 мкм температура замерзания составляет  $-35... -22\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соответственно. Образование льда происходит быстрее из более крупных частиц воды, чем из мелких. Коэффициент диффузии газа в лед гораздо ниже, чем в жидкость. Вследствие этого условия проникновения молекул газа в мелкодисперсную жидкость сохраняются при низких температурах, т. е. при большой степени переохлаждения  $\Delta T$ , которая обуславливает высокую скорость роста гидрата.

Чем меньше размер частицы воды, тем выше скорость роста гидратов. На рисунке 7 представлена зависимость мольной доли образования гидрата из смеси пропан - бутан и частиц льда (воды) от времени.

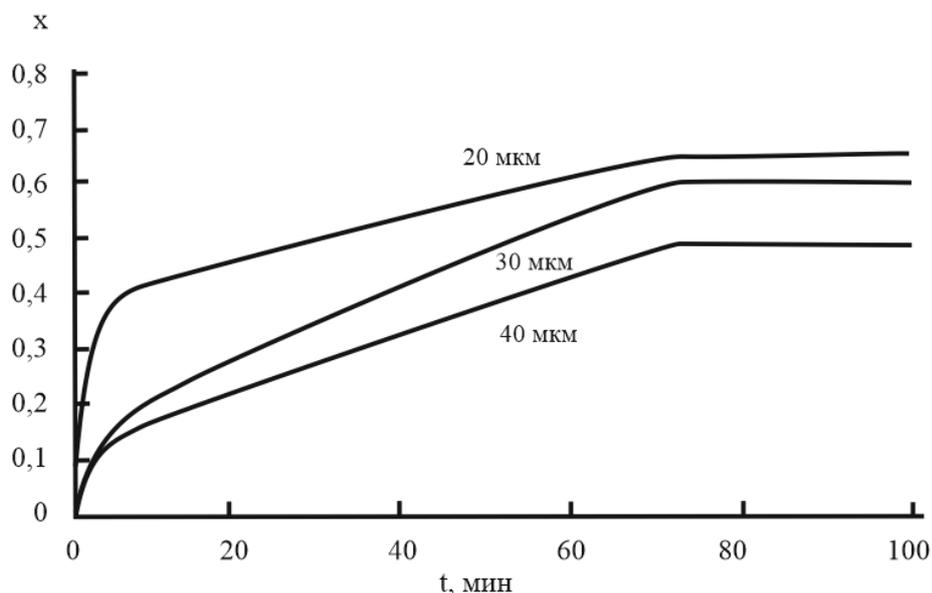


Рисунок 7 – Зависимость мольной доли  $x$  образования гидрата из пропан-бутановой смеси (60 % пропана, 40 % бутана) и частиц льда (размером 20...40 мкм) от времени.

### 1.4.3 Растворы и активаторы

С повышением концентрации газа в водных растворах увеличивается скорость роста гидратов. Наличие солей в водных растворах обычно снижает скорость образования и роста гидратов. Изменение концентрации NaCl в растворе в интервале 2...6 % мас. влияет на скорость образования гидрата незначительно. Однако дальнейшее увеличение содержания NaCl в растворе снижает скорость гидратообразования. При этом образующийся гидрат не содержит в себе солей.

Наличие алифатических спиртов (метиловый, этиловый, н-пропиловый, гликоли) в растворах с водой ингибирует образование и рост гидратов. Однако добавление небольшого количества спирта в пределах 1...2 % мол. приводит к увеличению скорости роста гидратов (рисунок 8, 9). При дальнейшем увеличении концентрации спирта в растворе скорость резко падает. В водных растворах с малой концентрацией спиртов (метиловый, этиловый, н-

пропиловый) ускоряется образование смешанного гидрата воздуха и хлороформа и гидрата пропана. На рисунке 8 представлены кинетические кривые, характеризующие изменение содержания газа в смешанном гидрате хлороформа и воздуха при различном содержании метанола 0...4,21 % мол. На рисунке 9 приведены кинетические кривые, полученные для того же смешанного гидрата в присутствии различных спиртов.

Активирующее влияние спиртов на кинетику гидратов связано с изменением механизма их роста, а не с увеличением растворимости газа в жидкости. Установлено, что в присутствии малых добавок спиртов механизм роста гидратов аналогичен тому, который наблюдается для роста гидратов с добавкой поверхностно-активных веществ (ПАВ) порядка 0,05... 1,0 г/л. Этот эффект проявляется на стадии массовой кристаллизации, при этом скорость гидратообразования увеличивается в сотни раз. Механизм данного явления заключается в том, что в присутствии ПАВ образуются пористые гидраты с развитой межфазной капиллярной поверхностью. Жидкость под действием капиллярных сил диффундирует в гидрат и интенсифицирует его рост. На кинетику гидратообразования оказывают активирующее воздействие эмульгаторы, например, додецилбензолсульфонат натрия в количестве 0,5...2,0 % мол.

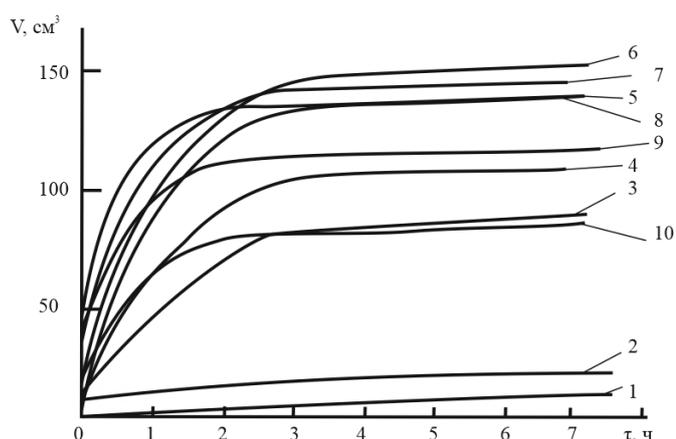


Рисунок 8 – Кинетические кривые изменения содержания газа в смешанном гидрате хлороформа и воздуха в присутствии метанола и без него

при  $T = 263,1 \text{ K}$ ;  $p = 0,1013 \text{ МПа}$ : 1 – без метанола; 2 – 0,58% мол. метанола; 3 – 1,16%; 4 – 1,44%; 5 – 1,85%; 6 – 2%; 7 – 2,28%; 8 – 2,5%; 9 – 3,39%; 10 – 4,21%

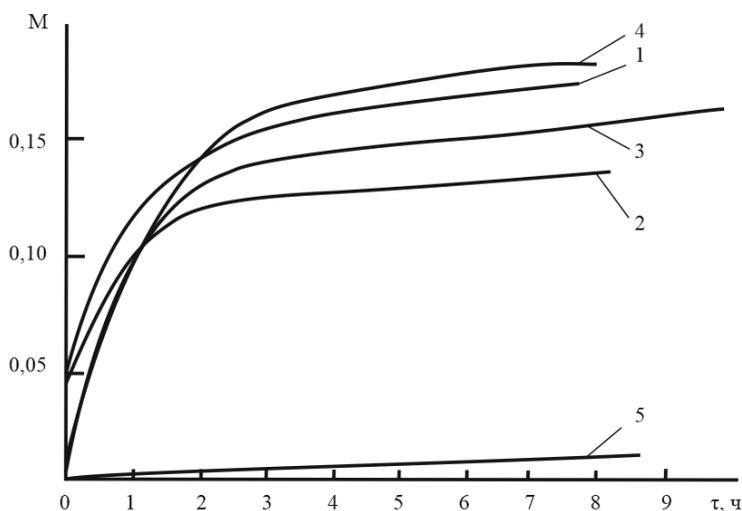


Рисунок 9 – Изменение содержания газа в смешанном гидрате хлороформа и воздуха во времени в присутствии низших спиртов: М – число молей газа на 17 молей воды; 1 – метанол; 2 – этанол; 3 – н-пропанол; 4 – i-пропанол; 5 – при отсутствии спирта

#### 1.4.4 Турбулизация системы

Под турбулизацией здесь понимается ряд механических воздействий на гидратообразующую систему: перемешивание, барботаж газа сквозь жидкость, колебательные процессы (например, встряхивание).

Перемешивание системы гидратообразователь – вода интенсифицирует рост гидратов (рисунок 10). Повышение скорости роста происходит за счет обновления поверхности контакта гидратообразователь – вода и интенсивного отвода тепла от формирующихся гидратов. Интенсивное перемешивание суспензии повышает скорость образования гидратов даже в водных растворах NaCl, а ингибирующие свойства соляного раствора при этом существенно ухудшаются.

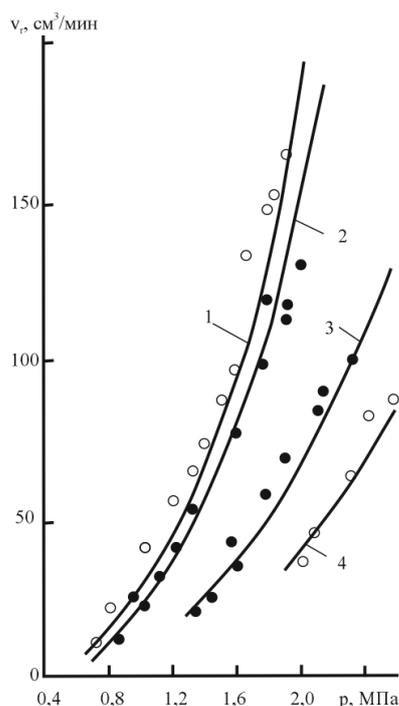


Рисунок 10 – Зависимости экспериментальных при 500 об/мин (точки) и расчетных (кривые) скоростей гидратообразования  $C_2H_6$  от давления и температуры  $T$ , К: 1 – 274,9; 2 – 275,9; 3 – 279,9; 4 – 282,3

При интенсивном встряхивании в газовой среде кристалликов льда с металлическими шариками ( $T < 273,1$  К) ускоряются образование и рост гидратов. При встряхивании разрушается гидратная корка на поверхности кристалликов льда и улучшаются условия массопередачи. Процесс ускоряется путем барботирования вспомогательного газа через систему воды и сжиженных углеводородов  $C_3-C_4$ . При этом пузырьки вспомогательного газа перемешивают систему и выполняют функцию центров кристаллизации.

#### 1.4.5 Теплопередача

Процесс гидратообразования является экзотермическим, поэтому для увеличения скорости образования гидратов от системы газ – вода необходимо интенсивно отводить тепло. Техническое оформление этой задачи осуществляется преимущественно двумя способами. В первом отвод тепла производится через стенку. Этот способ реализуется в теплообменниках поверхностного типа. Во втором способе отвод тепла производится при непосредственном контакте воды с газом.

### 1.4.6 Физические поля

Обнаружено, что в пробе дистиллированной воды, предварительно находившейся в магнитном поле с напряженностью  $2,3 \cdot 10^5$  А/м в течение 3,47 с, гидраты образовывались при температуре на  $1^\circ\text{C}$  ниже, чем в контрольной пробе воды, не подвергшейся обработке магнитным полем. Однако процесс накопления гидратов значительно ускоряется под влиянием магнитных полей.

Статические электромагнитные поля ускоряют рост гидратов. Исследования на качественном уровне влияния электромагнитных полей на процессы образования газовых гидратов показали, что в этих условиях формируются более плотные и более устойчивые кристаллогидраты. Напряженность поля, существенно влияющего на равновесие в системе, составляет  $\sim 10^3$  В/м.

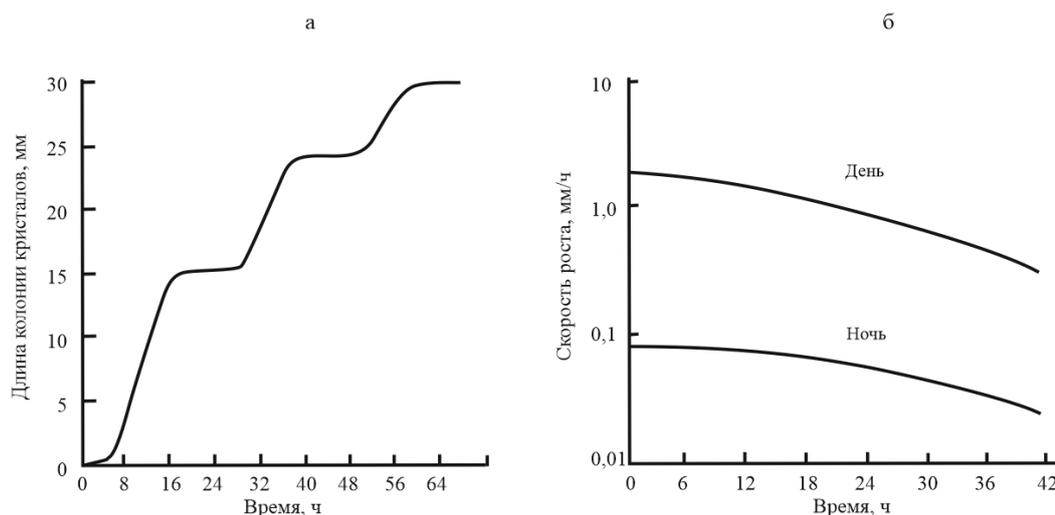


Рисунок 11 – Кривые роста гидратов а – в разное время суток, б – в ночное и дневное время суток (природный газ и пресная вода при  $p = 9,6$  МПа;  $T = 274,05$  К)

Высокочастотное электрическое поле влияет на термобарические условия образования и диссоциации кристаллогидратов. Сравнение давлений диссоциации газовых гидратов, образовавшихся в поле и без поля, показало, что наличие поля при неизменной температуре приводит к повышению значения давления диссоциации.

Дневной свет ускоряюще действует на образование и рост гидратов (рисунок 11 а, б). При длительном наблюдении за развитием кристаллов в

течение нескольких суток при различной освещенности (дневное и ночное время) был отмечен их неравномерный циклично повторяющийся рост. Цикличность определялась сменой освещенности кристаллов в течение 1 сут.

## 2 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ГАЗА

### 2.1 Расчет основных молекулярных и энергетических параметров газового гидрата

#### 2.1.1 Расчет молекулярных параметров образующегося гидрата из индивидуальных газов

Образование кристаллов гидратного типа очень схоже с адсорбцией частиц газа на поверхности ледяного каркаса частиц воды. Существует способ для расчета степени заполнения полостей решетки гидратов с помощью формулы предложенной Ленгмюром:

$$\theta_{sc_{I,II}} = \frac{C_{sc_{I,II}} \cdot P}{1 + C_{sc_{I,II}} \cdot P}, \quad (1)$$

$$\theta_{lc_{I,II}} = \frac{C_{lc_{I,II}} \cdot P}{1 + C_{lc_{I,II}} \cdot P}, \quad (2)$$

где  $P$  – давление, Па;  $C_{sc_{I,II}}$ ,  $C_{lc_{I,II}}$  – параметры Ленгмюра, большие и малые полости соответственно I и II вида  $\text{Па}^{-1}$ , они могут быть определены:

методика I. Nagata - R. Kobayashi [2]

$$C_{sc_{I,II}} = 10^{-5} \cdot e^{A_{sc_{I,II}} - B_{sc_{I,II}} \cdot T}; \quad (3)$$

$$C_{lc_{I,II}} = 10^{-5} \cdot e^{A_{lc_{I,II}} - B_{lc_{I,II}} \cdot T}; \quad (4)$$

методика V.R. Parrish - J.M. Prausnitz [3]

$$C_{sc_{I,II}} = \frac{A_{sc_{I,II}}}{T} \cdot e^{\frac{B_{sc_{I,II}}}{T}}, \quad (5)$$

$$C_{lc_{I,II}} = \frac{A_{lc_{I,II}}}{T} \cdot e^{\frac{B_{lc_{I,II}}}{T}}, \quad (6)$$

где,  $A_{sc_{I,II}}$ ,  $A_{lc_{I,II}}$ ,  $B_{sc_{I,II}}$ ,  $B_{lc_{I,II}}$  - переменные для формул (3), (4), (5) и (6) находятся по определенной методике,  $T$  – температура образования решетки гидратного типа.

Значения переменных  $m_{gI}$ ,  $m_{gII}$  находится как количество молекул газа внутри ячеек кристаллической решетки гидратов I и II вида:

где  $b_{scI,II}$ ,  $b_{lcI,II}$  – величина больших и малых полостей (  $b_{lcI} = 6, b_{lcII} = 8, b_{scI} = 2, b_{scII} = 16$  ).

$$m_{gI,II} = b_{scI,II} \cdot \theta_{scI,II} + b_{lcI,II} \cdot \theta_{lcI,II}, \quad (7)$$

Частное от количества частиц воды к частицам газа внутри решеток гидратных ассоциатов двух типов это не что иное, как гидратные числа, определяемые по формулам:

$$n_{I,II} = \frac{m_{wI,II}}{m_{gI,II}}, \quad (8)$$

где  $m_{wI}, m_{wII}$ , - величина, относящаяся к воде (  $m_{wII} = 136, m_{wI} = 46$  ).

Параметр, который показывает количество частиц воды в структурах гидратов двух видов, может быть вычислена по формуле:

$$m_{wsorbI,II} = b_{scI,II} \cdot (1 - \theta_{scI,II}) + b_{lcI,II} \cdot (1 - \theta_{lcI,II}). \quad (9)$$

Молярная масса и плотность, гидратов двух видов определяются по следующим уравнениям, представленным ниже :

$$\rho_{I,II} = \frac{(m_{wI,II} \cdot M_w + m_{gI,II} \cdot M_g + m_{wsorbI,II} \cdot M_w) \cdot 10^3}{N \cdot a_{I,II}^3}, \quad (10)$$

$$M_{I,II} = \frac{(m_{wI,II} \cdot M_w + m_{gI,II} \cdot M_g + m_{wsorbI,II} \cdot M_w) \cdot 10^3}{m_{wI,II} + b_{scI,II} + b_{lcI,II}}, \quad (11)$$

где  $a_I$  и  $a_{II}$  – параметры решеток гидратов структур I и II типа (см. рисунок 1,  $a_I \approx 1,2 \cdot 10^{-9}$  м,  $a_{II} \approx 1,7 \cdot 10^{-9}$  м ),  $M_g$  – молярная масса газа;  $N$  – число Авогадро;  $M_w$  – молярная масса воды.

Количество гидрата, моль/м<sup>3</sup>

$$\vartheta_{I,II} = \frac{\rho_{I,II}}{M_{I,II}}. \quad (12)$$

Количество воды, моль/м<sup>3</sup>

$$\vartheta_{wI,II} = \frac{\rho_{I,II}}{M_{I,II}} \cdot \left( \frac{n'_{I,II}}{n'_{I,II} + 1} \right). \quad (13)$$

Количество газа, моль/м<sup>3</sup>

$$\vartheta_{gI,II} = \frac{\rho_{I,II}}{M_{I,II}} \cdot \left( \frac{1}{n'_{I,II} + 1} \right). \quad (14)$$

## 2.1.2 Определение энергетических параметров образующего гидрата из индивидуальных газов

Энергия, кДж/моль, выделяемая при поглощении газов и паров воды полостями гидратных структур I и II типа:

$$Q_{sorb_{I,II}} = \frac{m_{w_{sorb_{I,II}}} \cdot r_w + m_{g_{I,II}} \cdot r_g}{b_{sc_{I,II}} + b_{lc_{I,II}}}, \quad (15)$$

где  $r_g, r_w$  – энергия, выделяемая в процессе поглощения газа и паров воды, кДж/моль. Энергия, выделяемая в процессе поглощения  $r_w$  паров воды, равняется теплоте конденсации воды и определяется из справочных таблиц.

При давлении и температуре гидратообразования ниже критических значений давления и температуры газа ( $P < P_{cr}$ ;  $T < T_{cr}$ ) последний в гидратной полости находится в сжиженном состоянии, и энергия, выделяемая в процессе его поглощения, определяется из уравнения:

$$r_g = r \quad (16)$$

где  $r$  – теплота конденсации газа при давлении гидратообразования, кДж/моль.

В случае, когда давление гидратообразования ниже критического давления газа ( $P < P_{cr}$ ), а температура гидратообразования выше критической температуры газа ( $T > T_{cr}$ ), выделяемая энергия в процессе его поглощения определяется из уравнения

$$r_g = r + C_p \cdot T \quad (17)$$

где  $C_p$  – изобарная теплоемкость при температуре  $T$  и давлении  $P$  гидратообразования, кДж/(моль·К).

При термобарических условиях гидратообразования равных или выше критических значений давления и температуры газа ( $P > P_{cr}$ ;  $T > T_{cr}$ ):

$$r_g = h + C_p \cdot T \quad (18)$$

где  $h$  – энтальпия газа при температуре  $T$  и давлении  $P$  гидратообразования, кДж/моль;  $r$ ,  $C_p$  и  $h$  определяются по термодинамическим таблицам в справочной литературе.

При образовании гидратных кристаллических структур объединением полостей выделяется тепловая энергия кристаллизации воды в лед, который в

дальнейшем трансформируется в гидратные решетки структур I и II типа. Процесс трансформации ледяной решетки в гидратную I тип экзотермический, а во II тип – эндотермический. Выделяемая энергия, кДж/моль, рассчитывается из уравнений:

$$E_{cI} = H_{ice} \cdot n_I + L_{ice-hydrI}, \quad (19)$$

$$E_{cII} = H_{ice} \cdot n_{II} - L_{ice-hydrII}, \quad (20)$$

где  $H_{ice}$  – энергия кристаллизации жидкой воды (образования льда – 6,008 кДж/моль, в случае образования гидрата из льда она отсутствует и приравнивается к нулю);  $L_{ice-hydrI}$  – экзотермическая энергия трансформации льда в гидратную кристаллическую решетку структуры I типа, кДж/моль;  $L_{ice-hydrII}$  – эндотермическая энергия трансформации льда в гидратную кристаллическую решетку структуры II типа, кДж/моль:

$$|L_{ice-hydrI,II}| \approx \frac{H_{ice}}{n_{I,II}}, \quad (21)$$

Энергия гидратообразования, кДж/моль:

$$E = Q_{sorbI,II} + E_{cI,II}. \quad (22)$$

Скорость роста гидрата, моль/с:

$$W_{growt} = \frac{H}{E}, \quad (23)$$

где  $H$  – количество тепловой энергии, отводимой от растущего гидрата за единицу времени, кДж/с. Она зависит от способов удаления тепла от системы газ – вода, например, в условиях непосредственного контакта, отвода тепла через стенку, дросселирования, адиабатического расширения.

Пример расчёта и оценка точности:

Рассчитаем молекулярные и энергетические параметры метана. Для этого возьмем: тип кристаллической решетки гидрата – I;

- $A_{scI} = 3,7267 \cdot 10^{-8}$ ,  $A_{lcI} = 1,8372 \cdot 10^{-7}$ ,
- $B_{scI} = 2,7088 \cdot 10^3$ ,  $B_{lcI} = 2,7379 \cdot 10^3$ ;
- $P_{cr}=4,626$  Мпа;  $T_{cr}=190,66$  К;
- $P=2,5 \cdot 10^6$  Па;  $T=273,15$  К;

- $r=8,16$  кДж/моль;  $r_w=40,608$  кДж/моль;  $C_p=0,035$  кДж/(моль·К).

$$1. C_{scI} = \frac{3,7267 \cdot 10^{-8}}{273,15} \cdot e^{\frac{2,7088 \cdot 10^3}{273,15}} = 2,7655 \cdot 10^{-6};$$

$$2. C_{lcI} = \frac{1,8372 \cdot 10^{-7}}{273,15} \cdot e^{\frac{2,7379 \cdot 10^3}{273,15}} = 1,5166 \cdot 10^{-5}$$

$$3. \theta_{scI} = \frac{2,7655 \cdot 10^{-6} \cdot 2,5 \cdot 10^6}{1 + 2,7655 \cdot 10^{-6} \cdot 2,5 \cdot 10^6} = 0,8736$$

$$4. \theta_{lcI} = \frac{1,5166 \cdot 10^{-5} \cdot 2,5 \cdot 10^6}{1 + 1,5166 \cdot 10^{-5} \cdot 2,5 \cdot 10^6} = 0,9743$$

$$5. m_{gI} = 2 \cdot 0,8736 + 6 \cdot 0,9743 = 7,593$$

$$6. m_{w_{sorbI}} = 2 \cdot (1 - 0,8736) + 6 \cdot (1 - 0,9743) = 0,407$$

$$7. \rho_I = \frac{(46 \cdot 18,015 \cdot 10^{-3} + 7,593 \cdot 16 \cdot 10^{-3} + 0,407 \cdot 18,015 \cdot 10^{-3}) \cdot 10^3}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (1,2 \cdot 10^{-9})^3} = 920,56 \text{ кг/м}^3$$

$$8. M_I = \frac{(46 \cdot 18,015 \cdot 10^{-3} + 7,593 \cdot 16 \cdot 10^{-3} + 0,407 \cdot 18,015 \cdot 10^{-3}) \cdot 10^3}{46 + 2 + 6} = 17,73 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$$

$$9. n_I = \frac{46}{7,593} = 6,06; P < P_{cr}; T > T_{cr}$$

$$10. r_g = r + C_p \cdot T = 8,16 + 0,035 \cdot 273,15 = 17,72 \text{ кДж/моль}$$

$$11. Q_{sorbI} = \frac{0,407 \cdot 40,608 + 7,593 \cdot 17,72}{2 + 6} = 18,884 \text{ кДж/моль}$$

$$12. |L_{ice-hydrI}| \approx \frac{6,008}{6,06} = 0,991 \text{ кДж/моль}$$

$$13. E_{cI} = 6,006 \cdot 6,06 + 0,991 = 37,387 \text{ кДж/моль}$$

$$14. E = 18,884 + 37,387 = 56,271 \text{ кДж/моль}$$

Погрешность моделирования процесса образования гидратов определялась из сравнения значений, полученных после расчета данными формулами, с известными табличными данными, полученными из экспериментов (таблица 2). При вычислениях параметров гидратов параметры Ленгмюра находились из методики Пэрриша – Прауснитца [3]. Малые отклонения значений для параметров газовых гидратов многих молекул газов говорят о правдивости модели образования гидратов.

Данная математическая модель процесса образования гидратов из индивидуальных газов позволяет с достаточной точностью определять основные энергетические и молекулярные значения гидратов.

Таблица 2 – Сравнение рассчитанных значений параметров формирования кристаллогидратов метана с результатами из литературных источников при 273,15 К

Газ	Параметры	Рассчитанное значение	Значение из литературных источников	Расхождение, %
1	2	3	4	5
Структура I типа				
CH <sub>4</sub>	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	920,56	917,00	0,39
	$M \cdot 10^3$ , кг/моль	17,73	17,74	0,06
	$n$	6,06	6,05	0,17
	$E_w$ , кДж/моль	56,3	53,5	5,23
	$E_i$ , кДж/моль	18,88	18,13	4,13

## 2.2 Молекулярная термодинамическая методика определения существования гидратов смеси газов

Выше была описана методика расчета молекулярных и термодинамических параметров индивидуальных газов, теперь применим те же рассуждения для смеси газов, то есть для реальных условий.

Образование структуры гидрата по данной теории определяется двумя этапами: вода в нормальном состоянии или лед ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  решетка гидрата без молекулы гостя ( $\beta$ )  $\rightarrow$  гидратная решетка с молекулой гостем (H).

Опираясь на теорию равновесия фаз, при химическом равновесии соответствующие потенциалы для  $\alpha$  и H случаев равны:

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^H \quad (24)$$

Гидратная решетка без молекулы гостя является базовой фазой. Отсюда следует что:

$$\mu_w^\beta - \mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^\alpha \quad (25)$$

или

$$\mu_w^{\beta-H} = \mu_w^{\beta-\alpha}$$

Математическая модель образования гидратов состоит из двух частей: термодинамическая модель твердых газовых гидратов и термодинамическая модель жидкой или твердой воды.

Используя статистическую термодинамику и изотерму адсорбции Ленгмюра, Ван-Дер-Ваальс и Платтеу получили следующие формулы:

$$\mu_w^{\beta-H} = -R_\mu T \sum_{i=1}^2 v_i \ln(1 - \sum_{j=1}^C \theta_{ij}) \quad (26)$$

$$\theta_{ij} = \frac{c_{ij} f_j}{(1 + \sum_{j=1}^C c_{ij} f_j)} \quad (27)$$

где  $i$  –  $i$ -вид полостей в ячейке решетки;  $j$  - количество видов молекул гостей;  $v_i$  - соотношение количества полости  $i$ -го вида к количеству молекул воды;  $\theta_{ij}$  - вероятность того, что полость  $i$ -го вида занята молекулой  $j$ -го гидратообразующего компонента (молекулой-гостем);  $f_j$  - летучесть  $j$ -го компонента в газе в состоянии равновесия, получается на основе уравнения состояния:  $C_{ij}$  - константа Ленгмюра, связанная с  $j$ -м компонентом в полости  $i$ -го вида и отражающая межмолекулярное взаимодействие между молекулами-гостями и молекулами воды;  $C$  - количество гидратообразующих компонентов.

Уравнение состояния реального газа используется для определения летучести каждого компонента в природном газе. К настоящему времени существует много уравнений состояния для описания свойств реального газа, в том числе уравнение Ван-Дер-Ваальса, уравнение Редлиха - Квонга, уравнение Пенга – Робинсона, уравнение Еллиота - Сюреш - Донохью и др. Используем уравнение Пенга - Робинсона для определения летучести.

Также учитываются характеристики кристаллической структуры:

а) для гидратов типа I:

$$v_1 = \frac{1}{23}, \quad v_2 = \frac{6}{46};$$

б) для гидратов типа II:

$$v_1 = \frac{16}{136}, \quad v_2 = \frac{8}{136};$$

Константу Ленгмюра можно вычислить по следующей формуле:

$$C_{ij} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R e^{\left(-\frac{W(r)}{kT}\right)} r^2 dr \quad (28)$$

где  $W(r)$  - сумма потенциальной энергии между молекулами-гостями и молекулами воды в ячейке решетки, которую можно определить, используя модель Кихара;  $r$  - расстояние между молекулой-гостем и шаровидной полостью;  $T$  - абсолютная температура;  $k$  - постоянная Больцмана;  $R$  - радиус шаровидной полости.

Для описания разности химических потенциалов состояния  $\beta$  и водной фазы  $\alpha$  Маршалл предложил следующую формулу:

$$\frac{\mu_w^{\beta-\alpha}}{R_\mu T} = \frac{\Delta\mu_w^0}{R_\mu T_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_w}{R_\mu T^2} dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta V_w}{R_\mu T} \left(\frac{dp}{dT}\right) dT \quad (29)$$

где  $\Delta H_w, \Delta V_w$  - изменение удельной энтальпии и объемов состояния фазы  $\beta$  и имеющей большое количество воды фазы  $\alpha$  соответственно;  $\Delta\mu_w^0$  - разность химических потенциалов состояния  $\beta$  и водной фазы  $\alpha$  при  $T = 273,15$  К и  $p = 0$  Па.

На основании того, что удельный объем водной фазы, содержащей углеводороды, не зависит от температуры можно упростить формулу (29):

$$\frac{\mu_w^{\beta-\alpha}}{R_\mu T} = \frac{\Delta\mu_w^0}{R_\mu T_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_w}{R_\mu T^2} dT + \int_0^p \frac{\Delta V_w}{R_\mu T} dp - \ln a_w \quad (30)$$

где

$$\Delta H_w = \Delta H_w^0 + \int_{T_0}^T \Delta c_{pw} dT \quad (31)$$

$$\Delta c_{pw} = \Delta c_{pw}^0 + b(T - T_0) \quad (32)$$

$\Delta H_w^0, \Delta c_{pw}^0$  - изменение удельной энтальпии и теплоемкости состояния  $\beta$  и водной фазы  $\alpha$  при  $T_0=273,15$  К;  $b$  - коэффициент удельной теплоемкости;  $a_w$  - активность воды в водной фазе.

Значения этих параметров приведены в таблице 3.

Из формул (30)-(32) получим:

$$\frac{\mu_w^{\beta-\alpha}}{R_\mu T} = \frac{\Delta\mu_w^0}{R_\mu T_0} - \frac{\Delta c_{pw}^0 T_0 - \Delta H_w^0 - \frac{b}{2} T_0^2}{R_\mu} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{\Delta c_{pw}^0 - b T_0}{R_\mu} \ln \frac{T}{T_0} - \frac{b}{2 R_\mu} (T - T_0) + \frac{\Delta V_w}{R_\mu T} (p - p_0) - \ln a_w \quad (33)$$

Таблица 3 – Константы в формулах (30)-(32) [19]

Параметры	Тип гидрата	
	I	II
$\Delta\mu_w^0$ (жидкая)*, Дж/моль	1120	931
$\Delta H_w^0$ (жидкая)*, Дж/моль	-4297	-4611
$\Delta H_w^0$ (твердая)*, Дж/моль	1714	1400
$\Delta V_w^0$ (жидкая)*, см <sup>3</sup> /моль	4,6	5,0
$\Delta V_w^0$ (твердая)*, см <sup>3</sup> /моль	3,0	3,4
$\Delta c_{pw}^0$ (жидкая)*, Дж/(моль*К)	При $T > T_0$ , -34,583 + 0,189 (T - T <sub>0</sub> ); при $T < T_0$ , 3,315 + 0,0121 (T - T <sub>0</sub> )	При $T > T_0$ , -36,861 + 0,181 (T - T <sub>0</sub> ); при $T < T_0$ , 1,029 + 0,00377 (T - T <sub>0</sub> )

Активность воды рассчитывается по формуле:

$$a_w = \frac{f_w^\alpha}{f_w^0} = \gamma_w x_w \quad (34)$$

где  $f_w^\alpha$  - летучесть воды в богатой водой фазе;  $f_w^0$  - летучесть воды в воде;  $\gamma_w$  - коэффициент активности воды в богатой водой фазе;  $x_w$  - молярная концентрация воды в богатой водой фазе.

Для льда  $\gamma_w = 1$ ,  $x_w = 1$ ,  $a_w = 1$ . В богатой водой фазе без ингибиторов гидратообразования  $\gamma_w \rightarrow 1$ . При низком давлении растворимость УВ и азота достаточно малая, поэтому молярная концентрация воды  $x_w \approx 1$ . Следовательно, активность воды  $a_w = \gamma_w x_w \approx 1$ .

Из формул (25), (26), (30) можно получить уравнение баланса:

$$\ln a_w - R_\mu T \sum_{i=1}^2 v_i \ln(1 - \sum_{j=1}^C \theta_{ij}) - \frac{\Delta\mu_w^0}{R_\mu T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_w}{R_\mu T^2} dT - \int_0^p \frac{\Delta V_w}{R_\mu T} dp = 0 \quad (35)$$

Определим разность химических потенциалов состояний  $\alpha$  и H:

$$\Delta = \mu_w^\alpha - \mu_w^H = \mu_w^{\beta-H} - \mu_w^{\beta-\alpha} = -R_\mu T \left( \sum_{i=1}^2 v_i \ln(1 - \sum_{j=1}^C \theta_{ij}) - \frac{\Delta\mu_w^0}{R_\mu T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_w}{R_\mu T^2} dT - \int_0^p \frac{\Delta V_w}{R_\mu T} dp + \ln a_w \right) \quad (36)$$

Значение разности  $\mu_w^{\alpha} - \mu_w^H$  позволяет определить тип гидратов.

С помощью формулы (36) можно прогнозировать существование гидратов [19].

Физический смысл этого критерия состоит в том, что молекулы воды переходят в состояние с более низким химическим потенциалом.

### **2.3 Моделирование образования гидрата в промышленных трубопроводах**

Для нахождения распределения температуры вдоль промышленного газосборного трубопровода (шлейфа) используется математическая модель, которая учитывает теплопередачу поперек потока и в то же время является одномерной с точки зрения движения газа. Эта модель, с одной стороны, достаточно проста, а с другой информация о физических свойствах процессов, протекающих в шлейфе, сводится к двум параметрам, один из которых (условно) отвечает за теплопередачу от газа к стенке, а другой за теплопроводность внутри газа и конвективный теплоперенос. В результате получается аналитическое выражение для распределения температуры по длине шлейфа, пригодное для определения момента начала и завершения процесса гидратообразования. Ввиду сложности и многофакторности этого процесса, именно аналитичность выражения для распределения температуры является актуальной с практической точки зрения.

В основу построения математической модели положено понятие существования внутри сечения газового потока турбулентного ядра, в котором происходит интенсивный конвекционный теплоперенос. Усредненную по сечению температуру можно считать температурой этого ядра. При развитом турбулентном течении у стенки трубы практически отсутствует устойчивый профиль скорости, присутствует лишь пограничный слой. Можно считать, что скорость течения газа характеризуется одним средним значением. Распределение температуры по сечению, в отличие от распределения скоростей при этом, нельзя считать постоянным, хотя бы потому, что в отличие от газа, тепло проникает сквозь стенку трубы.

Рассматриваются координаты  $x$ ,  $r$  вдоль и поперек трубы соответственно, при этом  $x$  отсчитывается от входа в шлейф, а  $r$  от осевой линии трубы. Температура, усредненная по времени в каждой точке потока, считается зависящей от этих координат  $T(x, r)$  и подчиняющейся линейному стационарному уравнению теплопроводности с конвективной составляющей (теплопереносом):

$$V \frac{\partial T}{\partial x} = \chi \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) \quad (37)$$

где  $V$  - скорость течения газа, м/с;  $T$  - температура газа, °С;  $\chi = \frac{\lambda_g}{\rho_g c_v}$ , м<sup>2</sup>/с;  $\lambda_g$  - коэффициент теплопроводности газа, Вт/(град·м);  $\rho_g$  - плотность газа, кг/м<sup>3</sup>;  $c_v$  - теплоемкость газа при постоянном объеме, Дж/(град·кг).

После обезразмеривания  $x = r_0 X$  ( $r_0$  - радиус трубы) и масштабирования координат  $r_0 - r = r_0 Y \sqrt{\varepsilon}$ , т. е. замены переменных  $(x, r) \leftrightarrow (X, Y)$ , а также - введения безразмерного параметра  $\varepsilon = \frac{\chi}{V r_0}$ , уравнение (37) принимает вид:

$$\frac{\partial T}{\partial X} = \frac{\partial^2 T}{\partial Y^2} - \frac{\sqrt{\varepsilon}}{1 - Y \sqrt{\varepsilon}} \frac{\partial T}{\partial Y} + \varepsilon \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} \quad (38)$$

Считается, что  $\varepsilon = \frac{\chi}{V r_0} \ll 1$ . Для промышленных шлейфов порядок этой величины составляет  $10^{-5}$ , тогда двумя последними слагаемыми в правой части уравнения (38) можно пренебречь по сравнению с первым.

Действительно, при оценке порядков величин принимается условно: температура газа средняя по сечению 20°С; температура стенки составляет 10°С и предполагается, что на расстоянии 1 см от стенки температура равняется средней температуре по сечению.

Изменению температуры  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$  соответствует изменение радиуса  $\Delta r = r_0 - r = 1$  см. Принимая  $r_0 = 10$  см, производятся следующие оценки порядков величин:

$$Y = \frac{r_0 - r}{r_0 \sqrt{\varepsilon}} \approx \frac{0.1}{3.1 \cdot 10^{-3}} \approx 30$$

$$\text{Соответственно } \Delta Y \approx \frac{Y}{10} \approx 3$$

Тогда  $\frac{\partial T}{\partial Y} \approx \frac{\Delta T}{\Delta Y} \approx \frac{10}{3} \approx 3.3$

Для правой части величина, занимающая второе место (38) оценивается так:

$$\frac{\sqrt{\varepsilon}}{1 - Y\sqrt{\varepsilon}} \frac{\partial T}{\partial Y} \approx \frac{3 \cdot 10^{-3}}{1 - 30 \cdot 3.1 \cdot 10^{-3}} \cdot 3.3 \approx 0.01$$

Таким образом, ошибка при отбрасывании слагаемого  $\frac{\sqrt{\varepsilon}}{1 - Y\sqrt{\varepsilon}} \frac{\partial T}{\partial Y}$  в уравнении (38), считая остальные слагаемые порядка единицы, составляет величину порядка 1%.

Поэтому для моделирования изменения температуры газа  $T(X, Y)$  при  $X, Y > 0$  в тепловом пограничном слое принимается одномерное уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial X} = \frac{\partial^2 T}{\partial Y^2} \quad (39)$$

при граничных условиях  $T(X, 0) = T_{in}$ ,  $T(0, Y) = T_{co}$ .

Здесь  $T_{in}$  - температура внутренней стенки трубы,  $T_{co}$  - температура газа в ядре потока (вдали от стенки), соответственно полагается, что  $T_{co} > T_{in}$ . Решение задачи (39), в частности, дает следующий результат (здесь  $y = Y\sqrt{\varepsilon}$ ):

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} = \frac{T_{co} - T_{in}}{\sqrt{\pi \varepsilon X}} \quad (40)$$

После перехода к физически размерным величинам:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = -(T_{co} - T_{in}) \sqrt{\frac{V}{\chi \pi x}} \quad (41)$$

В уравнениях (40), (41) температуры  $T_{co}$  и  $T_{in}$  были постоянными (при решении задачи (39)), а ниже они будут считаться меняющимися вдоль трубопровода -  $T_{co}(x)$  и  $T_{in}$ , фактически это означает, что изменение данных температур в пределах погрешности математической модели происходит на отрезке вдоль трубопровода с длиной много большей характерной толщины теплового пограничного слоя  $r_0\sqrt{\varepsilon}$ .

Для записи уравнений математической модели теплообмена газового потока с окружающей средой обозначим:  $q(t)$  - удельное (по длине

трубопровода) теплосодержание единичного контрольного «объема» газа (предположительно движущегося со скоростью  $V$ ); внутренний диаметр трубы  $d_0 = 2r_0$ ;  $T(x) = T_{co}$  - температура газа в ядре потока, зависящая только от координаты вдоль трубопровода. Температура  $T_{out}$  на внешней стенке трубы считается постоянной (стенка включает и теплоизоляцию), для промышленных шлейфов это температура окружающего грунта, тогда, с одной стороны, записывается уравнение теплопередачи от газа к стенке:

$$\frac{dq}{dt} = V \frac{dq}{dx} = \pi d_0 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \lambda_h d_0 (T_{in} - T) \sqrt{\frac{V\pi}{\chi x}} \quad (42)$$

С другой – уравнение теплопередачи через стенку и теплоизоляцию во внешнюю среду:

$$V \frac{dT}{dx} \frac{\pi d_0^2}{4} \rho_g c_v = \pi d_0 \alpha_{gw} (T_{out} - T_{in}) = \frac{dq}{dt} \quad (43)$$

Здесь  $\alpha_{gw}$  - коэффициент теплопередачи от газа к стенке, Вт/(град·м<sup>2</sup>). Значение этого коэффициента может быть определено посредством задания температуры во входном сечении трубы, нахождения температуры в другом ее сечении (ниже по потоку), а затем подбором (вариацией)  $\alpha_{gw}$  можно обеспечить близость последней температуры к ее измеренному значению в пределах заданной погрешности. Это производится для одного из режимов, далее  $\alpha_{gw}$  считается постоянным.

При дальнейшем выводе итогового аналитического выражения температура внешней стенки считается не зависящей от температуры газа  $T_{out}$  (постоянной), а температура внутренней стенки  $T_{in}(x)$  зависящей. Из уравнения (43) выразим температуру внутренней стенки:

$$T_{in} = T_{out} - \frac{d_0 c_v V \rho_g}{4 \alpha_{gw}} \frac{dT}{dx} \quad (44)$$

Далее подстановкой этой температуры в уравнение (42) и с учетом вида левой части уравнения (43) получим:

$$V c_v \rho_g \frac{\pi d_0^2}{4} \frac{dT}{dx} = \lambda_g d_0 \left( T_{out} - T - \frac{d_0 V c_v \rho_g}{4 \alpha_{gw}} \frac{dT}{dx} \right) \sqrt{\frac{V\pi}{\chi x}} \quad (45)$$

Отсюда производная от температуры в ядре потока выражается как:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{4\lambda_g}{d_0 V c_v \rho_g} \sqrt{\frac{V\pi}{\chi x}} \frac{T_{out}-T}{\pi + \frac{\lambda_g}{\alpha_{gw}} \sqrt{\frac{V\pi}{\chi x}}} \quad (46)$$

Дифференциальное уравнение (46), с учетом  $\chi = \frac{\lambda_g}{\rho_g c_v}$ , может быть переписано в следующем виде:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{4}{d_0} \sqrt{\frac{\pi\chi}{Vx}} \frac{T_{out}-T}{\pi + \frac{\lambda_g}{\alpha_{gw}} \sqrt{\frac{V\pi}{\chi x}}} \quad (47)$$

После чего переменные в нем разделяются:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T_{out}-T} = \frac{4}{d_0 \pi} \sqrt{\frac{\pi\chi}{V}} \int_0^L \frac{dx}{\sqrt{x + \frac{\lambda_g}{\alpha_{gw}} \sqrt{\frac{V}{\chi\pi}}}} \quad (48)$$

Введем коэффициенты:

$$\alpha = \frac{\lambda_g}{\alpha_{gw}} \sqrt{\frac{V}{\chi\pi}}, \quad \beta = \frac{8}{d_0} \sqrt{\frac{\chi}{\pi V}} \quad (49)$$

и интегрируем уравнение (45):

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T_{out}-T} = \beta \int_0^L \frac{\sqrt{x}}{\sqrt{x+\alpha}} d\sqrt{x} \quad (50)$$

В результате чего получается следующее аналитическое выражение:

$$\ln \frac{T_{out}-T_1}{T_{out}-T_2} = \beta \left( \sqrt{L} - \alpha \ln \frac{\sqrt{L}+\alpha}{\alpha} \right) \quad (51)$$

Выполняя математические действия получим [22]:

$$T_2 = T_{out} + (T_1 - T_{out}) \left( \frac{\sqrt{L}+\alpha}{\alpha} \right)^{\alpha\beta} \cdot e^{-\beta\sqrt{L}} \quad (52)$$

Данное уравнение учитывает не только уход тепла во внешнюю среду, но и процесс, проходящий в обратную сторону (нагревание газа), здесь  $T_1(0)$  и  $T_2(L)$ . Для простоты вычислений принимают температуру внешней стенки  $T_{out}$  равной температуре внешней среды  $T_e$  (горной породы, если применяется для скважины)

Зависимость (52) аналог уравнения (широко применимой, и для промышленных трубопроводов, и для скважин) Шухова:  $T_2 = T_{out} + (T_1 - T_{out})e^{-\gamma L}$ , она, как и формула Шухова, имеет предел для температуры газа равный (при  $L \rightarrow \infty$ ) величине окружающей среды. Однако уравнение (52) осложнено двумя переменными, а не одним  $\gamma$ . Эти независимые переменные

$\alpha$  и  $\beta$  учитывают устойчивый пограничный слой и турбулентное конвективное ядро.

Введенные новые параметры хоть и имеют в своем виде скорость потока, но фактически изменяются только с изменением расхода газа по массе ( $G$ ), что показывают уравнения  $V\rho_g = \frac{4G}{\pi d_0^2}$ ,  $\chi = \frac{\lambda_g}{\rho_g c_v}$ , тогда:

$$\alpha = \frac{\lambda_g}{\alpha_{gw}} \sqrt{\frac{V}{\chi\pi}} = \frac{\lambda_g}{\alpha_{gw}} \sqrt{\frac{V\rho_g c_v}{\pi\lambda_g}} = \frac{\lambda_g}{\alpha_{gw}} \sqrt{\frac{4Gc_v}{\pi^2 d_0^2 \lambda_g}} = \frac{2}{\pi d_0 \alpha_{gw}} \sqrt{\lambda_g G c_v} \quad (53)$$

$$\beta = \frac{8}{d_0} \sqrt{\frac{\chi}{\pi V}} = \frac{8}{d_0} \sqrt{\frac{\lambda_g}{c_v \rho_g \pi V}} = \frac{8}{d_0} \sqrt{\frac{\pi d_0^2 \lambda_g}{c_v \pi 4G}} = 4 \sqrt{\frac{\lambda_g}{c_v G}} \quad (54)$$

Величина обратно пропорциональная теплопередаче через стенку это переменная  $\alpha$ , данное определение описывает его физический смысл, в нем имеется множитель  $\frac{1}{d_0 \alpha_{gw}}$ , содержащий физические параметры, которые не присутствуют в формуле для  $\beta$ .

Параметр  $\beta$  описывает конкуренцию конвективного теплопереноса непосредственно в потоке газа с теплопроводностью, это говорит о том, что имея большую возможность теплопереноса (определяется расходом  $G$ ), получаем меньшую теплопередачу от газа к стенке (путем транспорта тепла будет тепловой пограничный слой), тогда температура газа к температуре стенки будет стремиться медленно, что показывает прямая зависимость между  $\beta$  и  $\sqrt{\frac{\lambda_g}{G}}$ .

Для более точного и простого вычисления параметр  $p$  (давление) является дискретным, и для его определения исследуемый участок следует разделить на  $n$  частей ( $k = 1, \dots, n$ ) и рассчитывать его на каждом из границ отрезков с помощью формулы, которая учитывает изменение плотности и температуры, выведенной из уравнения гидравлических потерь, представляющую нелинейную разностную схему:

$$p_k - p_{k+1} = \frac{16\lambda_g G^2 \Delta L}{\pi^2 d_0^5} \frac{\frac{R\mu}{\mu}}{\frac{p_k + p_{k+1}}{T_k + T_{k+1}}} \quad (55)$$

Далее решается квадратное уравнение и отбирается положительный корень:

$$(p_k - p_{k+1})(p_{k+1}T_k + p_kT_{k+1}) = \frac{16\lambda_g G^2 R \mu \Delta L}{\pi^2 d_0^5 \mu} T_k T_{k+1} = S_k \quad (56)$$

$$p_{k+1} = \frac{p_k}{2T_k} \left( T_k - T_{k+1} + \sqrt{(T_k - T_{k+1})^2 + 4T_k \left( T_{k+1} - \frac{S_k}{p_k^2} \right)} \right) \quad (57)$$

## 2.4 Моделирование образования гидрата в скважине

Для описания образования и отложения гидратов в скважинах [4] была предложена математическая модель, в которой движение реального газа в трубах описывается в рамках трубной гидравлики, а динамика образования гидрата температура фазового перехода газ–гидрат существенно зависит от давления в потоке газа. В этой модели уравнения неразрывности, движения и энергии газа сведены к виду:

$$\begin{cases} \frac{dp}{dx} = -\rho_g g \sin\varphi - \frac{\sqrt{\pi}\psi G^2}{4\rho_g (S \cdot S_0)^{2.5}}, \\ \frac{dT}{dx} - \varepsilon \frac{dp}{dx} = \frac{\pi D \alpha_{gw}}{c_p G} (T_{in} - T) - \frac{g}{c_p} \sin\varphi, \end{cases} \quad (58)$$

где  $\rho_g$  – плотность газа;  $g$  – ускорение свободного падения;  $c_p$  – удельная теплоемкость газа;  $S_0$ ,  $D$  – начальное поперечное сечение и внешний диаметр трубы;  $\varepsilon$  – коэффициент дросселирования (Джоуля Томсона);  $S$  – отношение начального сечения трубы к сечению с образованным слоем гидрата (переменная величина)  $x$  – координата вдоль оси трубы ( $x = 0$  – забой скважины);  $p$  – давление газа;  $\varphi$  – угол наклона трубы, отсчитываемый от фиксированной горизонтальной плоскости (в вертикальных скважинах  $\varphi = 90^\circ$ , в горизонтальных скважинах этот параметр – переменная величина;  $\psi$  – коэффициент гидравлического сопротивления;  $T_{in}$  – температура внутренней стенки трубы;  $T$  – температура газа;  $\alpha_{gw}$  – коэффициент теплопередачи газа со стенкой трубы;  $G$  – массовый расход газа, являющийся константой; нулевой индекс обозначает начальное состояние.

Плотность газа связана с давлением и температурой уравнением состояния:

$$\rho_g = \frac{p}{zR_\mu T}, \quad z = 1 + 0,07 \cdot \frac{pT_c}{Tp_c} \left(1 - \frac{6T_c^2}{T^2}\right), \quad \varepsilon = \frac{R_\mu T^2}{c_p p} \frac{\partial z}{\partial T}, \quad (59)$$

где  $R_\mu$  – газовая постоянная;  $T_c$ ;  $p_c$  – критические температура и давление; коэффициент несовершенства газа  $z$  задается уравнением Бертло, коэффициент дросселирования  $\varepsilon$ .

Расчет участков, где имеется гидрат, из условия Стефана, а также стационарного уравнения теплопроводности математическая модель для изменения положения фазового фронта формулируется [6]:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\lambda_p(T_f - T_{out})}{\rho_h l_h (r_0 - \xi) \left( \frac{\lambda_p}{R\alpha_{we}} + \frac{\lambda_p}{\lambda_h} \ln\left(\frac{r_0}{r_0 - \xi}\right) + \ln\frac{R}{r_0} \right)} + \frac{\alpha_{gw}}{\rho_h l_h} (T_f - T), \quad (60)$$

где  $\alpha_{we}$  – коэффициент теплообмена между стенкой трубы и окружающей средой (затрубным пространством, если рассматривается НКТ как область образования гидратов, горной породой, если рассматривается обсадная колонна);  $\lambda_p$  – теплопроводность трубы;  $\lambda_h$  – теплопроводность гидрата;  $R$  – внешний радиус трубы ( $R = \frac{D}{2}$ );  $r_0$  – внутренний радиус трубы;  $\rho_h$  – гидратная плотность;  $l_h$  – удельное количество теплоты для образования решетки гидратного типа;  $T_f(p) = a \ln p + b$  – кривая физико-химического равновесия для формирования кристаллогидрата (параметры  $a, b$  находятся в соответствии со свойствами добываемого газа).

Первоначальные значения, используемые для формул (58), (59) и (60) будут иметь вид:

$$p(0) = p_0, T(0) = T_0, \xi(0) = 0. \quad (61)$$

Если стенка трубы покрыта гидратом, то ее температура принимается за минимальную температуру для перехода газа в гидратную решетку:

$$T_{in} = T_f(p) = a \ln p + b \quad (62)$$

если стенка трубы не покрыта гидратом, то ее температура рассчитывается по формуле ниже:

$$T_{in} = \frac{\lambda_p [T_{out} - T]}{\alpha_{gw} r_0 \left[ \frac{\lambda_p}{\alpha_{gw} r_0} + \frac{\lambda_p}{\alpha_{we} R} + \ln\frac{R}{r_0} \right]} + T \quad (63)$$

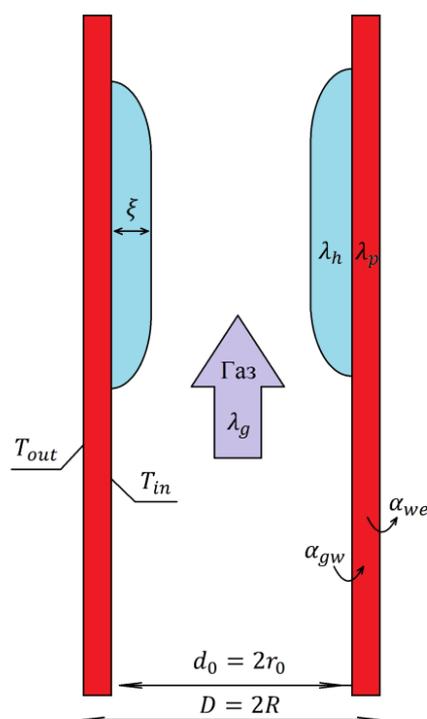


Рисунок 12 – Графическое представление основных параметров уравнений

Параметр  $\alpha_{gw}$  можно определить с помощью широко применяемой полуэмпирической зависимости [5]:

$$Nu = 0.023Pr^{0.43}Re^{0.8}, \quad (64)$$

где  $Nu = \frac{\alpha_{gw}2R}{\lambda_g}$ ,  $Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda_g}$ ,  $Re = \frac{2Rv\rho}{\mu} = \frac{2G}{R\mu\pi}$  – величины, соответствующие числам Нуссельта, Прандтля и Рейнольдса;  $\mu$  – динамическая вязкость газа;  $\lambda_g$  – теплопроводность газа.

## 2.5 Обзор современных методов борьбы с гидратообразованием

### 2.5.1 Безингибиторные методы

Есть несколько главных направлений совершенствования безингибиторных методов [17]:

- сохранение безгидратных термобарических условий газосборных магистралей;
- применение технологий, направленных на предупреждение образования гидратов (при этом учитывается образование гидратов в смеси газа, но предупреждается их образования).

Безингибиторные методы могут быть разделены на активные (использование теплоносителя) и пассивные (подбор расхода флюида, конструктивные решения, теплоизоляция).

Перейдем к методу *подогрева газа*. Предупреждение отложения гидратов этим методом состоит в том, что при изменении давления в газовой трубе температура газа сохраняется выше равновесной точки образования гидратов. Нагревание газа происходит при помощи установок подогрева открытым пламенем, паром или иным теплоносителем в теплообменниках вариативных конструкций. Из-за значительных капитальных и эксплуатационных вложений метод неэффективен на газопроводах большой длины.

Способ *снижения давления*. Наблюдаемая величина температуры потока в газопроводе варьируется согласно с известной зависимостью, т.е. закономерность изменения температуры потока от длины газопровода задана. Этой температурой устанавливается некое давление, ниже которого при данной температуре гидраты откладываться не могут.

Метод снижения давления используется не только для ликвидации гидратов, но и для предупреждения их образования. В первом случае резкое снижение давления приводит к разложению гидратов. Метод дает положительный результат при ликвидации гидратной пробки, образовавшейся при температурах выше нуля. В этом кроется недостаток метода: в чистом виде он неприменим в условиях Крайнего Севера и вечной мерзлоты, ведь при отрицательных температурах грунта вода переходит в твердое состояние и образуется ледяная пробка. При борьбе с гидратными пробками практически всегда необходимо снижать давление вплоть до атмосферного. Применение метода в целях предупреждения образования гидратов не требует такого значительного снижения давления. Однако минимальная температура при этом в большинстве газопроводов близка к 0°C. Для предотвращения гидратообразования необходимо обеспечить снижение давления против равновесного на всем протяжении газопровода. Заданная пропускная способность газопровода может быть обеспечена путем сооружения

компрессорных станций или за счет прокладки дополнительных газопроводов. В связи с этим транспортировка газа при давлении ниже равновесного давления гидратообразования практически не применяется.

Одним из самых успешных методов среди безингибиторных можно признать теплоизоляцию. Например, проведенное еще в 1987 г. сотрудниками ВНИИГАЗ и ООО «Газпром добыча Ямбург» обследование термобарических режимов шлейфов на одном из месторождений подтвердило достаточно высокую эффективность проектного решения теплоизоляции шлейфов: при температурах до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  падение температуры составило в среднем  $0,5\text{ град/км}$  и определялось не только (а иногда и не столько) теплоотдачей в окружающую среду, но и снижением температуры за счет падения давления, т.е. дроссель-эффектом. Накопленный опыт работы газосборной сети однозначно показывает как целесообразность, так и эффективность теплоизоляции шлейфов при их наземной прокладке применительно к условиям именно этого месторождения. Одно такое техническое решение позволило резко сократить требуемый расход ингибитора гидратообразования метанола (за счет сохранения температуры газа в конце шлейфа, достаточно близкой к температуре газа на устьях скважин). По крайней мере, последнее утверждение справедливо для шлейфов длиной до 5-6 км (при проектной толщине теплоизоляции).

### **2.5.2 Ингибиторы стандартного применения**

Ингибиторы гидратообразования – химические соединения, которые препятствуют формированию решеток гидрата газов при их подземном хранении, транспорте и добыче, в том числе при переработке газа и нефти.

Также стоит разделить ингибиторы по принципу действия:

- термодинамические;
- кинетические.

Термодинамические ингибиторы снижают термодинамическую активность воды (т.е. вносят изменения в термобарические условия образования гидратов), в то время как кинетические ингибиторы задерживают появление и рост кристаллов газовых гидратов.

К термодинамическим ингибиторам старого типа относятся метанол, хлористые растворы, диэтиленгликоль.

Растворы электролитов использовались на газовых промыслах и в середине прошлого столетия. Из общих термодинамических соображений нетрудно прийти к выводу, что только хлориды и нитраты могут быть конкурентоспособными при выборе солей ингибиторов, однако хлориды заметно дешевле. Их недостаток в том, что они вызывают сильные коррозионные процессы, возможны выпадения осадка при смешивании с пластовой водой, а также необходимо наличие специализированного узла подготовки рабочего раствора.

Нужно сказать, что и в настоящее время растворы электролитов могут быть использованы на небольших месторождениях (в основном в средней и южной полосе России). Однако использование данных ингибиторов в северных областях на крупных газовых и газоконденсатных месторождениях нецелесообразно (в силу климатических условий и особенностей технологии добычи газа).

Гликоли наиболее активно использовались на южных газоконденсатных месторождениях в середине XX века. В газовой промышленности чаще всего применяется диэтиленгликоль, который выступает в качестве абсорбента при осушке газа.

Диэтиленгликоль (ДЭГ) эффективный ингибитор гидратообразования. Одними из главных достоинств является малая растворимость ДЭГ в газовой фазе, детально разработанные системы регенерации отработанного раствора.

Недостатки ДЭГ: высокая цена (в среднем 45 тыс. руб. за 1 т), технологические проблемы, связанные с разделением эмульсии ДЭГ от нестабильного конденсата, высокая вязкость, относительно высокая температура кристаллизации (данный фактор затрудняет использование в суровых климатических условиях Приполярья и Заполярья).

Повсеместное использование метанола в качестве ингибитора гидратообразования на газодобывающих предприятиях России обусловлено следующими причинами:

- относительно низкой стоимостью (по сравнению с другими ингибиторами гидратообразования в среднем 17 тыс. руб. за 1 т), широко развитой промышленной базой;
- наивысшей среди известных ингибиторов антигидратной активностью, сохраняющейся даже при низких температурах;
- очень низкой температурой замерзания концентрированных растворов метанола и их исключительно малой вязкостью даже при температурах ниже  $-50^{\circ}\text{C}$ .

Но необходимо сказать, что есть и недостатки:

- высокая растворимость метанола в газовой фазе, т.е. высокий удельный расход реагента;
- токсичность.

### **2.5.3 Перспективные ингибиторы гидратообразования**

Кинетические ингибиторы гидратов (КНИs) представляют собой класс низкодозированных ингибиторов (НДИ). КНИs водорастворимые полимеры, которые задерживают появление и рост кристаллов газовых гидратов.

Дозировка таких ингибиторов в жидкости составляет обычно 0,5-3,0 % от массы продукта по сравнению с 10-50 % для термодинамических ингибиторов. Благодаря этому и другим факторам кинетические ингибиторы экономически выгоднее, чем термодинамические.

В настоящее время есть два основных класса полимеров, которые используются в составах КНИs:

- гомополимеры и сополимеры винилкапролактама;
- сверхразветвленные полимеры (эфир амида).

Эти полимеры успешно используются для предотвращения образования гидратов в Северном море, Мексиканском заливе, Южной Америке.

Существуют два способа применения смесей КНИs. Один из методов состоит в применении смеси без дополнительных инъекций метанола. Другой метод - применение совместно с метанолом. При добавлении КНИs в метанол расход последнего может снизиться на 40-60%. Выбор метода основан, прежде всего, на технико-экономических показателях.

Основные преимущества кинетических ингибиторов:

- в несколько раз сокращаются издержки на предотвращение образования гидратов (по сравнению с метанолом расход сокращается практически в два раза);
- более низкий уровень токсичности;
- отсутствие необходимости регенерации отработанных растворов;
- перестройка промысловых сетей не требует больших затрат для использования таких ингибиторов:
- сокращение затрат на транспортировку и хранение ингибиторов.

Однако есть ограничения при применении кинетических ингибиторов:

- температура замерзания растворов близка к 0°C, что ограничивает их применение в северных регионах;
- должен быть обязательно обеспечен режим работы трубопровода с постоянным выносом жидкой фазы (это приводит к определенным требованиям по профилю трубопровода и к рабочим скоростям газового потока, всегда превышающим 10 м/с);
- применению кинетических ингибиторов способствует стабильный термобарический режим работы газопромысловой системы, поэтому при переходных процессах (например, при выходе на установившийся режим при пуске системы) требуется использование традиционного ингибитора. Таким образом, ингибиторная подсистема во всех случаях должна быть двухреагентной [17].

На российском рынке имеется ряд ингибиторов кинетического типа.

СПГК-ИГ (Научно-производственное предприятие «СпецАвиа»).

Обладает высокой эффективностью против гидратообразований в процессе

добычи нефти и газа при сверхнизких концентрациях, эффективен с пресной и минерализованной водой, использование реагента позволяет кардинально снизить количество применяемого метанола (используется совместно с метанолом), технологичен при отрицательной температуре.

Дегидрат 4000 марки В (Master Chemicals). Кинетический ингибитор гидратообразования. Такой ингибитор уменьшает скорость образования центров кристаллизации, рост и агломерацию кристаллов гидрата газа в потоке. Ингибитор обладает полной растворимостью в воде, эффективно снижают температуру гидратообразования, не вступают в реакцию с компонентами газожидкостного потока и не образуют твердого осадка. Продукты серии Дегидрат не содержат хлорорганических соединений и не оказывают отрицательного воздействия на процессы подготовки и переработки нефти, а также на качество товарной нефти.

VC-713 (сополимер винилкапролактама). Изначально был разработан для косметических целей (в качестве спрея для фиксации прически). Отсюда можно сделать вывод о его малой токсичности.

Еще одним представителем ингибиторов нового поколения является антисвязующий низко дозированный ингибитор (АСИ). Данный тип ингибиторов позволяет гидратам образовываться, но при этом частицы гидрата остаются небольшими, разрозненными, неприлипшими. Вязкость жидкости остается на низком уровне, что позволяет транспортировать частицы гидратов вместе с добываемой продукцией.

АСИ эффективен при низких температурах, в регионах с повышенным риском проявления гидратообразования.

Структура молекулы АСИ аналогична структуре молекулы ПАВ. Молекула АСИ имеет «голову», которая присоединяется к газогидрату и становится частью этого гидрата. «Хвост» АСИ растворим в углеводородных жидкостях, и обеспечивает растворимость кристаллов. Установлено, что это ограничивает образование крупных кристаллов, которые могут вызвать закупорку, т.е. кристаллогидраты формируются, но не создают скоплений

(конгломератов). Также для применения реагента необходимо присутствие жидкой углеводородной фазы.

#### **2.5.4 Биоингибиторы**

В настоящее время биоингибиторы являются новейшим направлением в борьбе с образованием гидратов. На сегодняшний день наиболее изучены аминокислоты одни из основных строительных блоков, составляющих жизнь на Земле. Они являются экологически чистыми, но подвержены биодegradации.

Есть два свойства гидрофобных аминокислот, которые делают возможным их использование в качестве кинетических ингибиторов.

Во-первых, большинство гидрофобных аминокислот ведут себя как цвиттер-ионы (электронейтральные молекул, которые в химическом строении могут нести и отрицательный, и положительный заряды, будучи локализованными на атомах, не соединенных связью). Электрический заряд этих молекул создает сильное электростатическое взаимодействие с молекулами воды. В дополнение к этому было обнаружено, что молекулы воды вокруг электрических зарядов становятся менее «льдоподобными».

Во-вторых, в то время как аминокислоты, которые можно использовать как ингибиторы, называют гидрофобными, они также имеют гидрофильный характер из-за карбоновой кислоты и аминной группы. Следовательно, они могут взаимодействовать с молекулами воды через сильные водородные связи.

#### **2.6 Кинетические ингибиторы**

##### **2.6.1 Анализ исследования кинетического ингибитора (Luvicar) на способность ингибировать гидраты двух типов.**

Альтернативным вариантом решения проблемы образования техногенных газовых гидратов является использование кинетических ингибиторов гидратообразования (КИГ), представляющих собой водорастворимые ВМС, которые вмешиваются в процесс кристаллизации гидратов, замедляя его, а также воздействуют на начальные стадии роста кристаллов. КИГ подавляют формирование мелких кристаллов посредством воздействия на их точки роста (центры кристаллизации) и, таким образом, увеличивают индукционный

период образования газовых гидратов. Самое главное, что КИГ эффективно подавляют процесс гидратообразования в значительно более низких концентрациях по сравнению с ТИГ (0,1 – 2,0% масс.).

В данной работе исследовались коммерчески доступные образцы ингибиторов гидратообразования Luvicar 55W и Luvicar EG (производитель компания BASF). По данным производителя ингибитор Luvicar EG представляет собой поливинилкапролактан в растворителе, а ингибитор Luvicar 55W – сополимер винилкапролактама и винилпирролидона в соотношении 1:1 (также в растворителе).

Содержание полимерной основы в образце Luvicar 55W составило (% масс.) 51,6 %, в образце Luvicar EG – 53,8 %. Рефрактометрическим методом было установлено, что растворителем для Luvicar 55W была вода (показатель преломления 1,333), а для Luvicar EG – моноэтиленгликоль (показатель преломления 1,430).

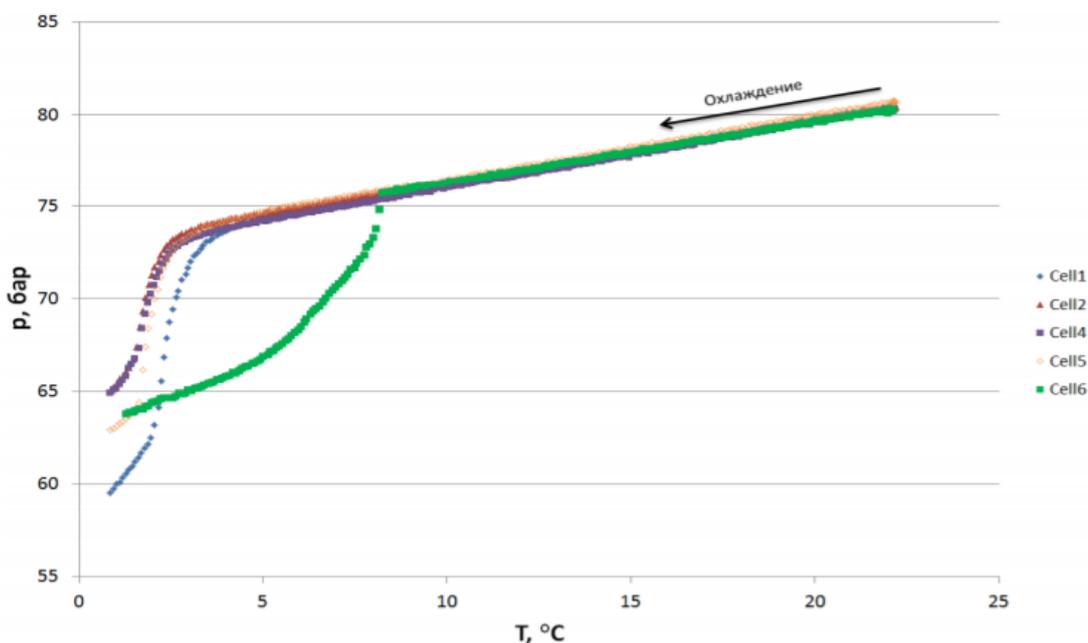


Рисунок 13 – Результаты исследования ингибирующих свойств реагента Luvicar 55W при начальном давлении в ячейках 80 бар, гидратообразующий газ – метан; в ячейках № 1 – 5 жидкая фаза 0,5 % раствор ингибитора, в ячейке № 6 – дистиллированная вода без ингибитора [21]

Для оценки возможности использования тех или иных реагентов при добыче или транспортировке углеводородного сырья проводят лабораторные

исследования по определению ингибирующих свойств реагентов в условиях, приближенных к реальным. Наиболее широкое распространение получил метод, основанный на использовании установок типа «качающаяся ячейка», который позволяет исследовать кинетику гидратообразования в различных условиях для разных гидратообразующих систем. Исследование проводилось на лабораторной установке RCS6. Лабораторная установка RCS6 позволяет контролировать процесс гидратообразования как визуальным способом, так и по изменению термобарических параметров в каждой из шести ячеек.

Таблица 4 – Результаты исследования ингибирующих свойств реагентов Luvicap 55W и Luvicap EG в процессе образования гидрата КС-I [21]

<b>Ингибитор</b>	<b>Начальное давление, бар</b>	<b>Давление начала гидратообразования, бар</b>	<b>Температура начала гидратообразования, °С</b>	<b>Предельная степень переохлаждения, °С</b>
-	60	56,8	5,8	1,9 ± 0,8
-	80	75,2	8,3	2,0 ± 0,2
-	100	95,0	10,4	2,0 ± 0,5
-	120	114,0	12,1	2,0 ± 1,1
Luvicap 55W	60	55,1	0,8	6,5 ± 0,5
Luvicap 55W	80	74,0	4,0	6,2 ± 1,0
Luvicap 55W	100	92,6	5,7	6,5 ± 0,9
Luvicap 55W	120	112,3	8,2	5,7 ± 1,1
Luvicap EG	60	55,6	0,6	6,8 ± 0,4
Luvicap EG	80	73,0	3,3	6,8 ± 0,4
Luvicap EG	100	92,7	5,2	7,0 ± 0,8
Luvicap EG	120	111,0	7,2	6,7 ± 0,3

Все опыты проводились с 0,5 % масс. (в расчете на сухой полимер) водными растворами реагентов Luvicap 55W и Luvicap EG. Был использован метод, заключающийся в охлаждении ячеек, содержащих гидратообразующий

газ и водный раствор ингибитора, с постоянной скоростью 1 °С/ч. Преимущество данного метода заключается в том, что он позволяет просканировать необходимый диапазон по температуре и давлению и определить предельную величину переохлаждения, при которой кинетический ингибитор способен подавлять гидратообразование.

Полученные результаты свидетельствуют, что и при более высоком начальном давлении наблюдаются аналогичные закономерности, что и при 80 бар. Результаты исследования ингибирующих свойств реагентов Luvicar 55W и Luvicar EG в процессе образования гидрата метана (КС-I) представлены в таблице 4.

Результаты, полученные в опытах по определению ингибирующих свойств реагента Luvicar EG и Luvicar 55W в процессе образования гидрата КС-II представлены в таблице 5.

Анализируя результаты экспериментов, приведенные в таблицах 4 и 5, следует отметить, что: 1) начальное давление (от 40 до 120 бар) в системе практически не влияет на величину максимальной степени переохлаждения, которая достигается в системе перед началом гидратообразования, как в присутствии 0,5 % ингибиторов Luvicar 55W или Luvicar EG, так и без них; 2) структура образующегося гидрата (КС-I или КС-II) влияет на величину максимальной степени переохлаждения.

При ингибировании гидратов КС-II величина максимальной степени переохлаждения во всех опытах в 2 – 2,5 больше, чем в случае ингибирования гидратов КС-I при полностью аналогичных условиях. Поэтому реагенты Luvicar 55W и Luvicar EG при 0,5 % концентрации способны ингибировать образование гидратов КС-II при существенно большем значении движущей силы по сравнению с гидратами КС-I; 3) реагенты Luvicar 55W и Luvicar EG при концентрации 0,5 % масс. способны ингибировать образование гидратов КС-I при степени переохлаждения не выше 6 – 7 °С, гидратов КС-II при степени переохлаждения не выше 13 – 14 °С. Для ингибирования гидратообразования при более высоких степенях переохлаждения реагенты

Luvicap 55W и Luvicap EG должны использоваться в большей концентрации или в сочетании с подходящими термодинамическими ингибиторами.

Таблица 5 – Результаты исследования ингибирующих свойств реагентов Luvicap 55W и Luvicap EG в процессе образования гидрата КС-II [21]

Ингибитор	Начальное давление, бар	Давление начала гидратообразования, бар	Температура начала гидратообразования, °С	Предельная степень переохлаждения, °С
-	40	38,2	8,3	5,9 ± 0,3
-	60	57,3	13,4	4,0 ± 0,5
-	80	77,0	14,6	4,9 ± 0,4
Luvicap 55W	40	37,0	1,0	13,0 ± 0,5
Luvicap 55W	60	54,3	3,6	13,4 ± 0,3
Luvicap 55W	80	73,3	4,8	14,3 ± 0,7
Luvicap EG	40	37,0	0,5	13,5 ± 1,0
Luvicap EG	60	54,8	3,9	13,2 ± 0,3
Luvicap EG	80	74,2	6,5	12,7 ± 0,4

### 2.6.2 Перспективы замены метанола кинетическими ингибиторами гидратообразования в системах сбора газа месторождений провинции Сычуань, Китай (PVCap)

На востоке провинции Сычуань Китая расположены месторождения природного газа, содержащие 2,78 ÷ 9,26 % сероводорода. В некоторых залежах содержание сероводорода достигает 31,95 %. На сегодняшний день шесть залежей введены в разработку, пробурено около 37 эксплуатационных скважин, ежедневный объем добычи газа составляет около 2060 тыс. м<sup>3</sup>. В этом регионе зимой температура окружающей среды 5-10 °С, и при разработке месторождений в системах сбора газа часто возникает гидратная пробка. По статистике, в период 2005-2009 гг. в этом регионе возникли 193 гидратные пробки, сильно сократившие объем добычи газа [11].

Круглогодичные положительные температуры способствуют применению кинетических ингибиторов, а присутствие сероводорода резко понижает температуру гидратообразования добываемого газа и приводит к повышенным расходам метанола, чего можно избежать, используя кинетические ингибиторы.

Таблица 6 – Состав газа месторождений Чуань Дон-1, -2, -3 [11]

Месторождение	Мольная доля газа в %						
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub>	He	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>
Чуань Дон-1	90,38	0,07	0,001	0,014	0,54	7,34	1,65
Чуань Дон -2	85,041	0,04	0	0	0,497	9,449	4,973
Чуань Дон -3	73,71	0,06	0,05	0	0,79	17,06	8,27

Таблица 7 – Параметры газосборных коллекторов [11]

Параметры	Месторождение		
	Чуань Дон-1	Чуань Дон-2	Чуань Дон-3
Давление транспортируемого газа в коллекторах, МПа	7	10-6	8
Средняя температура окружающей среды, °С	8	6	8
Конечная температура газа в коллекторах, °С	9,0-10,6	7,8-12,5	8
Мероприятия по теплоизоляции	Нагревательная печь на входе в коллектор; коллекторы подземной прокладки	Нагревательная печь на входе в коллектор	Нет

Приведем данные по трем типичным месторождениям этого региона для анализа возможности замены метанола кинетическим ингибитором. В таблице 6 представлены составы газов месторождений Чуань Дон-1, Чуань Дон-2, Чуань Дон-3, расположенных в районе Чуань Дон провинции Сычуань. В таблице 7

приведены параметры газосборных коллекторов, необходимые для планирования предупреждения гидратообразования.

Чтобы определить условия гидратообразования природного газа, был применен графический метод, предложенный Бейли и Вишертом, который хорошо работает для природных газов, содержащих до 50 %  $\text{H}_2\text{S}$ . Точность этого метода оценивается в  $\pm 1,5$  °C [12].

Одним из наиболее эффективных кинетических ингибиторов является PVCар. Согласно зависимостям, представленным в работе [13], можно определить необходимую концентрацию PVCар для предупреждения гидратообразования на месторождениях провинции Сычуань.

В таблице 8 приведены результаты анализа возможности замещения метанола кинетическими ингибиторами на месторождениях провинции Сычуань. Для месторождений Чуань Дон-1, -2 величина  $\Delta T$  меньше 12,5 °C, и можно полностью заменить метанол кинетическим ингибитором PVCар. Для месторождения Чуань Дон-3 величина  $\Delta T$  больше 12,5 °C, и полное замещение метанола уже невозможно.

Рассмотрим причины недостаточной эффективности кинетического ингибитора для предупреждения образования газовых гидратов в системе сбора газа на месторождении Чуань Дон-3. В системах сбора газа всех трех месторождений имеются сходные условия, в том числе давление транспортируемого газа в коллекторах, средняя температура окружающей среды. Однако при сравнении составов газов легко заметить большое различие в содержании сероводорода: содержание сероводорода в газе на месторождении Чуань Дон-3 почти в 2 раза больше содержания сероводорода в газе на месторождениях Чуань Дон-1 и Чуань Дон-2. Соответственно, в системе сбора газа месторождения Чуань Дон-3 имеется наиболее высокая температура гидратообразования.

Рассмотрим причины недостаточной эффективности кинетического ингибитора для предупреждения образования газовых гидратов в системе сбора газа на месторождении Чуань Дон-3. В системах сбора газа всех трех

месторождений имеются сходные условия, в том числе давление транспортируемого газа в коллекторах, средняя температура окружающей среды. Однако при сравнении составов газов легко заметить большое различие в содержании сероводорода: содержание сероводорода в газе на месторождении Чуань Дон-3 почти в 2 раза больше содержания сероводорода в газе на месторождениях Чуань Дон-1 и Чуань Дон-2. Соответственно, в системе сбора газа месторождения Чуань Дон-3 имеется наиболее высокая температура гидратообразования.

Таблица 8 – Результаты анализа возможности повышения эффективности применения метанола за счет использования кинетических ингибиторов [11]

Параметры	Месторождение		
	Чуань Дон-1	Чуань Дон-2	Чуань Дон-3
Температура гидратообразования, °С	18,6	17-21	24,5
Величина степени переохлаждения, °С	8-9,6	4,5-9,2	16,5
Необходимое содержание метанола в водном растворе, %	16,59-19,66	9,57-18,94	31,87
Необходимое содержание PVCар в водном растворе, %	0,0875-0,25	0,025-0,225	-
Соотношение содержаний метанола и PVCар	78,64-189,6	84,18-382,8	-
Соотношение затрат на метанол и PVCар	7,864-18,96	8,418-38,28	-

Рассмотрим причины недостаточной эффективности кинетического ингибитора для предупреждения образования газовых гидратов в системе сбора газа на месторождении Чуань Дон-3. В системах сбора газа всех трех месторождений имеются сходные условия, в том числе давление транспортируемого газа в коллекторах, средняя температура окружающей

среды. Однако при сравнении составов газов легко заметить большое различие в содержании сероводорода: содержание сероводорода в газе на месторождении Чуань Дон-3 почти в 2 раза больше содержания сероводорода в газе на месторождениях Чуань Дон-1 и Чуань Дон-2. Соответственно, в системе сбора газа месторождения Чуань Дон-3 имеется наиболее высокая температура гидратообразования.

Следует отметить, что в системах сбора газа месторождений Чуань Дон-1 и Чуань Дон-2 применяются нагревательные печи, чтобы повысить начальную температуру газа в коллекторе, а на месторождении Чуань Дон-1 также проложены подземные коллекторы. В результате этих мероприятий конечная температура газа в коллекторе сохраняется немного выше температуры окружающей среды. Из-за отсутствия вышеуказанных мероприятий для месторождения Чуань Дон-3 конечная температура газа в коллекторе равняется температуре окружающей среды, поэтому величина степени переохлаждения системы  $\Delta T$  относительно большая. Однако даже если допустить, что на месторождениях Чуань Дон-1 и Чуань Дон-2 также отсутствуют теплоизоляция коллекторов и нагревание природного газа и конечная температура газа в коллекторе приближенно равняется температуре окружающей среды, то и тогда в конце коллектора величина переохлаждения системы также не превышает 11 °С, т. е. все равно целесообразно полностью заменить метанол кинетическим ингибитором PVCap.

Очевидно, что высокое содержание сероводорода в газе является основной причиной значительного переохлаждения в системе сбора газа на месторождении Чуань Дон-3, что, в свою очередь, ограничивает возможность применения кинетического ингибитора для этого месторождения.

Исходя из данных о составах газов нескольких залежей месторождений этого региона (таблица 9) были определены температуры гидратообразования газов при рабочем давлении 8 МПа, а также величины степени переохлаждения  $\Delta T$  при конечной температуре системы 7,5 °С.

Таблица 9 – Состав газа, температура гидратообразования и величина, степени переохлаждения системы  $\Delta T$  для залежей месторождений района Чуань Дон при рабочем давлении 8 МПа и конечной температуре в коллекторе 7,5 °С [11]

Залежь	Мольная доля в газе, %							Температура гидратообразования, °С	$\Delta T$ , °С
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3-C7</sub>	He	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>		
1	88,41	0,15	0,00	0,02	0,32	3,61	7,49	16,6	9,1
2	94,28	0,24	0,00	0,02	0,35	1,48	3,63	14,2	6,7
3	85,42	0,08	0,00	0,00	0,28	5,89	8,33	18,5	11,0
4	87,31	0,12	0,00	0,02	0,30	4,71	7,55	17,6	10,1
5	91,88	0,18	0,00	0,01	0,32	2,41	5,20	15,3	7,8
6	88,94	0,2	0,00	0,00	0,35	80,6	2,44	21,0	13,5
7	83,36	0,07	0,00	0,02	2,08	8,3	6,12	20,2	12,7
8	80,52	0,04	0,00	0,02	0,75	11,68	6,97	22,4	14,9

На рисунке 14 показано сопоставление динамики температуры гидратообразования с динамикой содержания H<sub>2</sub>S в газах. Легко заметить, что изменение температуры гидратообразования газов в целом контролируется содержанием H<sub>2</sub>S. Соответственно, и работоспособность кинетических ингибиторов также зависит от содержания сероводорода. Более того, в случаях, когда содержание сероводорода в газе составляет 8,06; 8,30 и 11,68 % (залежи 6, 7, 8), величина  $\Delta T$  превышает 12,05 °С, при этом кинетический ингибитор PVCар перестает действовать.

На основе изложенного можно сделать следующие выводы:

Для газовых месторождений на востоке провинции Сычуань Китая применимость кинетических ингибиторов в основном обусловлена содержанием сероводорода в газе: при небольшом содержании сероводорода в

газе (примерно 7-9 %) в системе сбора газа величина переохлаждения системы  $\Delta T$  является небольшой, и термобарические условия совпадают с требованием по применению кинетических ингибиторов, а при высоком содержании сероводорода в газе ( $>10\%$ ) величина переохлаждения системы может превышать  $12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  и в коллекторах газов возникают термобарические условия, при которых кинетический ингибитор становится неэффективным.

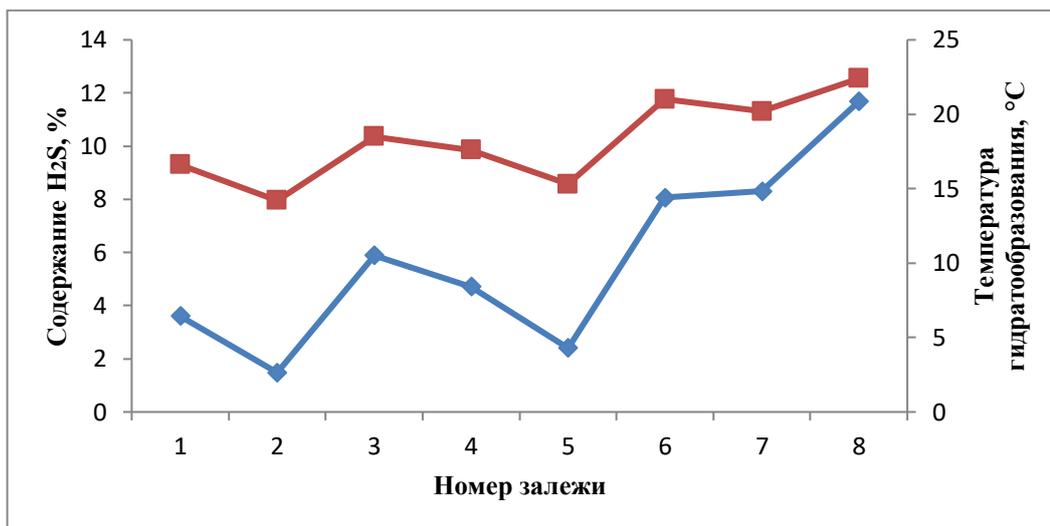


Рисунок 14 – Динамика температуры гидратообразования газов (красная линия) и содержания сероводорода (синяя линия) в газах (номера залежей из таблицы б)

Для тех месторождений, где содержание сероводорода в газе небольшое, для предупреждения гидратообразования при стабильном режиме работы систем сбора газа целесообразно полностью замещать метанол кинетическим ингибитором, и при этом можно значительно сократить расход метанола, а также сократить затраты на нагревательные печи или другие мероприятия по теплоизоляции. По предварительным прогнозам, при замене метанола кинетическим ингибитором можно добиться 7-8-кратного сокращения затрат на ингибирование.

Для тех месторождений, где содержание сероводорода в газе относительно большое, целесообразно предупреждать гидратообразование в системах сбора газа следующим образом: фиксировать температуру окружающей среды в разные периоды времени, затем по динамике изменения

температуры замещать метанол кинетическим ингибитором в определенные периоды, когда температура окружающей среды относительно высокая. Кроме того, очевидна целесообразность небольшого нагрева сырого газа на устье с помощью печей, чтобы термобарические условия в коллекторе совпадали с требованием по применению кинетических ингибиторов. Тогда применение метанола можно полностью исключить.

### **2.6.3 Анализ опытно-промышленных испытаний для определения минимально-эффективной дозировки реагентов (ИТПС-РГД, УноКем 50001 марки А) на Юрубчено -Тохомском месторождении**

Цели проведения опытно-промышленных испытаний:

1. оценка эффективности применения ингибиторов гидратообразования «УноКем 50001 марка А» производства АО «Неохимпродукт» и ИТПС-РГ марка А производства ООО «НПЦ Интехпромсервис» в промышленных условиях на скважинах №213 (КП 29), №138 (КП 17) и № 5 Юрубчено – Тохомского месторождения АО «Востсибнефтегаз».

2. установление оптимальных удельных норм расхода испытуемого химического реагента (минимально-эффективной дозировки) и оптимальных технологических режимов, обеспечивающих необходимый технологический эффект ингибирования гидратообразования.

3. Предотвращение образования гидратов в насосно-компрессорных трубах и фонтанной арматуре добывающих скважин в случае, когда применение базовых методов (обработка горячей нефтью и скребкование) не позволяет обеспечить режимные параметры добывающей скважины в течение продолжительного периода.

Перед проведением ОПИ определяли физико-химические параметры, которые представлены в таблицах 10-12. Технологические параметры скважин-кандидатов представлены в таблице 13.

Был проведен ряд действий связанных с проверкой технической документации используемого ингибитора гидратообразования, входной

контроль образцов, включающий в себя отбор арбитражной пробы и определение основных физико-химических показателей ингибитора, а также совместимость ингибитора с пластовой жидкостью.

Таблица 10 – Физико-химические параметры скважиной продукции (нефть)

№	Объект испытаний	Плотность нефти, кг/м <sup>3</sup>	Обводненность, %	Температура на устье, °С	Вязкость нефти кинематическая при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	Массовое содержание, %			Температура застывания нефти
						Смол	Асфальтенов	Парафинов	
1	Скв. 213 КП 29	808	0,03	5,5	2,87	2,70	0,14	0,8	-39,5
2	Скв. 138 КП 17	825	1,89	3,2	6,27	3,30	0,49	0,7	-39,5
3	Скв. 5	824	0,03	-5,5	10,23	4,37	0,75	0,48	-33

Таблица 11 – Физико-химические свойства пластовой воды

№	Объект испытаний	Плотность воды при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	рН	Общая минерализация, мг/дм <sup>3</sup>	Содержание, мг/дм <sup>3</sup>				
					НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Сl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup>
1	Скв. 213 КП 29	1187	5,3	279851	73	181024	-	43500	55254
2	Скв. 138 КП 17	1186	5,4	243950	104	164469	-	53600	25777
3	Скв. 5	1188	5,5	272212	98	177273	-	46000	48842

Таблица 12 – Состав добываемого газа (%)

N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> + выше	Выше C <sub>6</sub>
6,5	0,059	0,013	78,9	8,9	3,45	0,52	0,99	0,176	0,185	0,5186	-

Испытания проводились по существующей технологии без изменения параметров процесса добычи нефти.

Закачка ингибитора гидратообразования УноКем 50001 марки А и ИТПС-РГД марки А в ходе ОПИ производилась по технологии периодического дозирования в товарной форме путем закачки реагента в затрубное пространство скважины с продавкой реагента товарной нефтью в объеме 3м<sup>3</sup>. Закачку реагента и продавку нефтью осуществляли при помощи цементировочного агрегата ЦА-320.

Таблица 13 – Технологические параметры скважины-кандидата

№	№ Сква	ГНО	Q <sub>жс</sub> , м <sup>3</sup> /сут	Обы, %	Q <sub>г</sub> , м <sup>3</sup> /сут	P <sub>плз</sub> , атм	P <sub>уст</sub> , атм	P <sub>плнз</sub> , атм	T <sub>плз</sub> , °С	T <sub>жид на уст</sub> , °С	МОП, сут
1	213	НКТ 89*6,5 – 3118 м ВЛ 114*6 – 86,4 м	388	0,03	59,5	205	46	19	27	5,5	4
2	138	НКТ 89*6,5 – 2844 м ВЛ 114*6 – 91,2 м	178,6	1,89	28,5	203	55	18,5	27	3,2	5
3	5	НКТ 73*5,5 – 2230 м ВЛ 114*7 – 925 м	59	0,03	42,1	205	116	10	27	-4,3	2

На скважинах проведения ОПИ Юрубчено - Тохомского месторождения АО «Востсибнефтегаз» растворители-ингибиторы гидратных отложений ранее не применялись.

За базу сравнения были приняты показатели работы скважин без применения реагента. Первая обработка скважин проводилась в режиме «ударной дозировки» 2,4 г/м<sup>3</sup>.

Расчет массы ингибитора, необходимого для закачки, определяется уравнением:  $M = Q_{г} * МОП * (\text{дозировка реагента в кг/м}^3)$

Далее проводились ступенчатые снижения дозировки, пока не будет зафиксирован не проход шаблона СПО. Когда зафиксирован не проход шаблона, проводят антигидратные мероприятия (тепловая обработка) и возвращают дозировку на предыдущее значение, после чего уменьшают

дозировку на более мелкую ступень. Определяют минимально-эффективную дозировку реагента.

ОПИ для определения МЭД «УноКем 50001 марки А» проводились на скважинах №213 (КП 29), №138 (КП 17), а ИТПС-РГ марки А на скважинах №213 (КП 29) № 5 Юрубчено – Тохомского месторождения АО «Востсибнефтегаз». Так для каждого реагента были выбраны по две скважины. Для определения МЭД для месторождения брали среднее арифметическое для этих двух скважин.

В ходе ОПИ установлена минимально-эффективная удельная дозировка ингибитора гидратообразования обеспечивающая отсутствие гидратообразования на добывающих скважинах Юрубчено - Тохомского месторождения:

- для метода периодического дозирования реагента «УноКем 50001 марка А» МЭД - 0,18 г/м<sup>3</sup> газа.

- для метода периодического дозирования реагента «ИТПС-РГ марки А» МЭД - 0,20 г/м<sup>3</sup> газа.

## **2.7 Расчет расхода ингибитора гидратообразования на НГКМ**

### **2.7.1 Расчет распределения температуры и давления в трубопроводе**

Гидравлический расчет шлейфа выполняется для определения потерь при движении определенного количества газа по трубопроводу, распределения потерь давления по его длине.

Тепловой расчет шлейфа производится с целью оценки распределения температуры по его длине и определения места возможного образования гидратов.

Конечное давление в шлейфе при известном начальном давлении определяется так:

$$P_e = \sqrt{P_{wh}^2 - \frac{Q^2 \cdot \psi \cdot \Delta T_a \cdot Z \cdot L \cdot 10^4}{3,87^2 \cdot d_0^5}} \quad (65)$$

где  $P_{wh}$  - давление газа в начале газопровода (устье скважины), МПа;  $\psi$  - коэффициент гидравлического сопротивления газопровода;  $Q$  – расход газа в

трубопроводе;  $T_a$  - средняя температура в газопроводе, К;  $L$  - длина газопровода, км;  $z$  - коэффициент сверхсжимаемости газа;  $d_0$  - внутренний диаметр газопровода;  $\Delta$  - относительная плотность газа в нормальных условиях и определяется по уравнению:

$$\Delta = \frac{\rho_g}{\rho_a} = \frac{M_g}{29} \quad (66)$$

где  $\rho_g, \rho_a$  - плотность газа и воздуха соответственно;  $M_g$  - молекулярная масса газа; 29 - молекулярная масса воздуха.

Коэффициент гидравлического сопротивления  $\psi$  зависит от режима движения газа. В промышленных газопроводах режим движения всегда турбулентный. Для такого режима существует несколько формул, определяющих величину  $\psi$ . Наиболее простая и известная из них эмпирическая формула, предложенная Веймаутом:

$$\psi = \frac{0,009407}{d_0^{1/3}} \quad (67)$$

Средняя температура газа на расчетном участке:

$$T_a = T_{out} + \frac{T_{wh} - T_{out}}{a \cdot L} \cdot (1 - e^{-a \cdot L}) \quad (68)$$

где  $T_{out}$  и  $T_{wh}$  - температура окружающей среды и на устье скважины соответственно, К;  $L$  - длина шлейфа, км;  $a$  - параметр Шухова, рассчитывают по формуле:

$$a = \frac{\pi \cdot \alpha \cdot D}{C_p G} \quad (69)$$

где  $\alpha$  - коэффициент теплопередачи от транспортируемого газа окружающей среде, Вт/ (м $\cdot$ °С), для приближенных расчетов принимают  $\alpha = 1,745$  Вт/ (м $\cdot$ °С);  $C_p$  - изобарическая теплоемкость газа, кДж/кг, для приближенных расчетов принимают  $C_p = 2,177$  кДж/кг;  $D$  - наружный диаметр шлейфа, мм.

При известном значении  $P_e$  - давление на заданном участке шлейфа определяют по формуле:

$$P_x = \sqrt{P_{wh}^2 - (P_{wh}^2 - P_e^2) \cdot \frac{x}{L}} \quad (70)$$

где  $x$  - расстояние от начала до расчетной точки шлейфа, км, здесь  $P_{wh} = P_s$

Температура газа на заданном участке шлейфа может определяться по уравнению:

$$T_x = T_{out} + (T_{wh} - T_{out}) \cdot e^{-ax} - \varepsilon \cdot \frac{(P_{wh}^2 - P_e^2)}{2 \cdot a \cdot L \cdot P_a} \cdot (1 - e^{-a \cdot x}) \quad (71)$$

где  $\varepsilon$  - эффект Джоуля-Томпсона, то есть снижение температуры газа при понижении давления, °С/МПа, для приближенных расчетов применяют  $\varepsilon = 2,5$  °С/Мпа;  $L$  - длина шлейфа, км;  $P_a$  - среднее значение давления на расчетном участке шлейфа, определяется по уравнению:

$$P_a = \frac{2}{3} \cdot (P_{wh} + \frac{P_e^2}{P_{wh} + P_e}) \quad (72)$$

где  $P_{wh}$  и  $P_e$  - давление в начале и конце шлейфа, МПа.

Был произведен гидравлический и тепловой расчет шлейфа по предложенной выше методике.

### 2.7.2 Расчет расхода метанола

Вводимый в систему ингибитор гидратообразования расходуется для насыщения газовой фазы и растворяется в водном и углеводородном конденсатах, образовавшихся при изменении термодинамических параметров системы. Следовательно, количество ингибитора, необходимого для предупреждения гидратообразования, может определяться по уравнению:

$$G = \frac{\Delta W \cdot X_2}{X_1 - X_2} + \frac{100 - X_2}{X_1 - X_2} \cdot (q_g + q_c) \quad (73)$$

где  $\Delta W$  - количество содержащейся в газе (или конденсате) жидкой воды, кг/1000 м<sup>3</sup>;  $X_2$  - минимально необходимая концентрация метанола в водной фазе, требуемая для предотвращения гидратообразования в защищаемой точке, % мас.;  $X_1$  - концентрация закачиваемого в газ метанола (обычно 90...95 % мас.);  $q_g$  - количество метанола, содержащееся в поступающем газе, кг/1000 м<sup>3</sup>,  $q_c$  - количество метанола, содержащееся в поступающем с газом углеводородном конденсате, кг/1000 м<sup>3</sup>.

При минерализации воды свыше 30 - 40 мг/л необходимо учитывать снижение температуры гидратообразования, обусловленное присутствием растворенных в воде солей.

Значение необходимой температуры понижения гидратообразования (без учета минерализации) рассчитывают по формуле:

$$\Delta t = T_f - T_p \quad (74)$$

Значение концентрации метанола в водном растворе, обеспечивающей заданное снижение температуры, определяется по преобразованной формуле Гаммершмидта, % мас.:

$$X_2 = 100 \cdot \frac{32 \cdot \Delta t}{32 \cdot \Delta t + 1295} \quad (75)$$

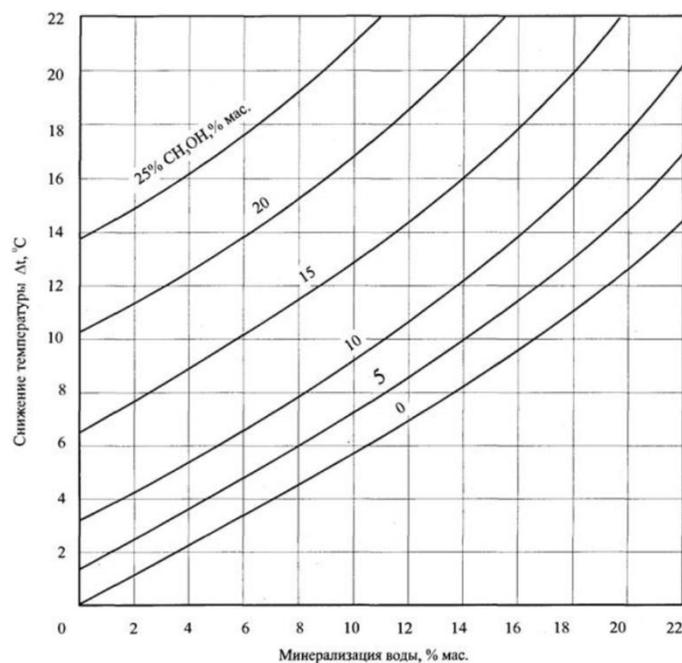


Рисунок 15 – Зависимость снижения температуры от минерализации воды

Количество содержащейся в газе (или конденсате) жидкой воды определяется по уравнению:

$$\Delta W = W_1 - W_2 \cdot \left[ 1 - \frac{9 \cdot X_2}{1600 - 7 \cdot X_2} \right] \quad (76)$$

где  $W_1$  и  $W_2$  - влагосодержание на концах исследуемого участка, определяемые по уравнению (при необходимости):

$$W = \left[ 1 - \frac{9 \cdot X_2}{1600 - 7 \cdot X_2} \right] \cdot \left( \frac{A}{p} + B \right) \quad (77)$$

где  $A$  и  $B$  - эмпирические коэффициенты для конкретного месторождения.

Равновесное содержание метанола в газовой фазе, контактирующей с водометанольным раствором, определяется из выражения:

$$q_g = \frac{9 \cdot X_2}{1600 - 7 \cdot X_2} \cdot M_o \quad (78)$$

где  $M_o$  - количество метанола, растворяющееся в газе при данном давлении и температуре (определяется по рисунку 16), г/м<sup>3</sup>.

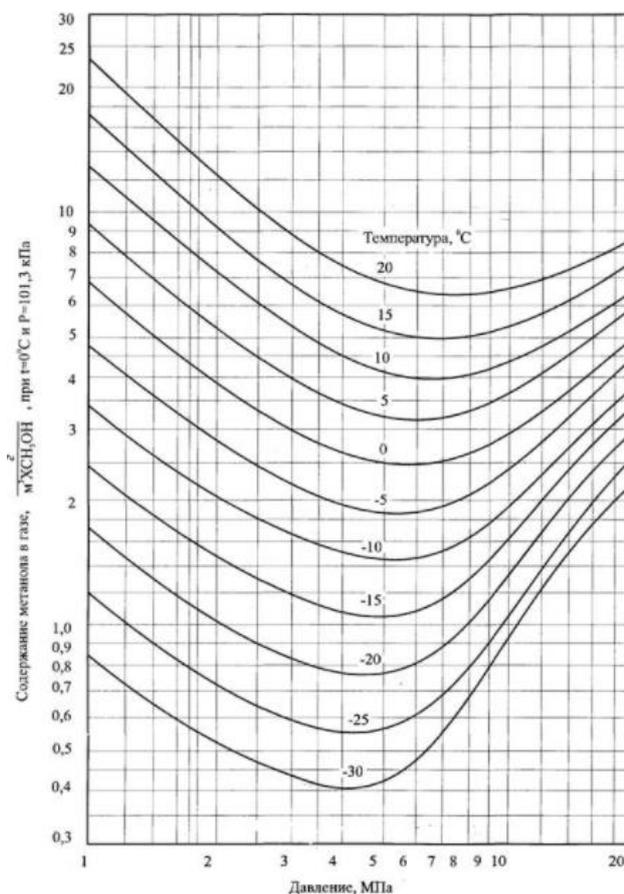


Рисунок 16 – номограмма для определения величины  $M_o$ , г/м<sup>3</sup>

Количество растворенного в конденсате метанола рассчитывается по уравнению:

$$q_c = 0.01 \cdot G_c \cdot K \cdot e^{t \cdot [0.000143 \cdot X_2^2 + 0.00486 \cdot X_2 + 0.0489]} \quad (79)$$

где  $G_c$  - масса конденсата, содержащегося в 1000 м<sup>3</sup> газа;  $K$  - коэффициент, зависящий от молекулярной массы конденсата:

$$K = 0.000143 \cdot M_c^2 - 0.0414 \cdot M_c + 3.714 \quad (80)$$

где  $M_c$  - молекулярная масса конденсата.

Количество метанола в водной фазе находится из выражения:

$$q_w = 0.01 \cdot X_1 \cdot G - q_c - q_g \quad (81)$$

### 3 ВЫВОДЫ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Никакие математические модели не могут учитывать все факторы, которые могут влиять на образование гидратов, так как их очень много, и такое многообразие требует большой вычислительной мощности. Поэтому модели имеют допущения в пределах некоторой погрешности, и часто бывает, что эти допущения зависят от места, для которого используется данная модель, и от требований для данной модели. Эти модели могут учитывать некоторые факторы оказывающие влияние на рост газовых гидратов, упуская другие. Основные факторы, влияющие на рост газовых гидратов, приведены на рисунке 17.

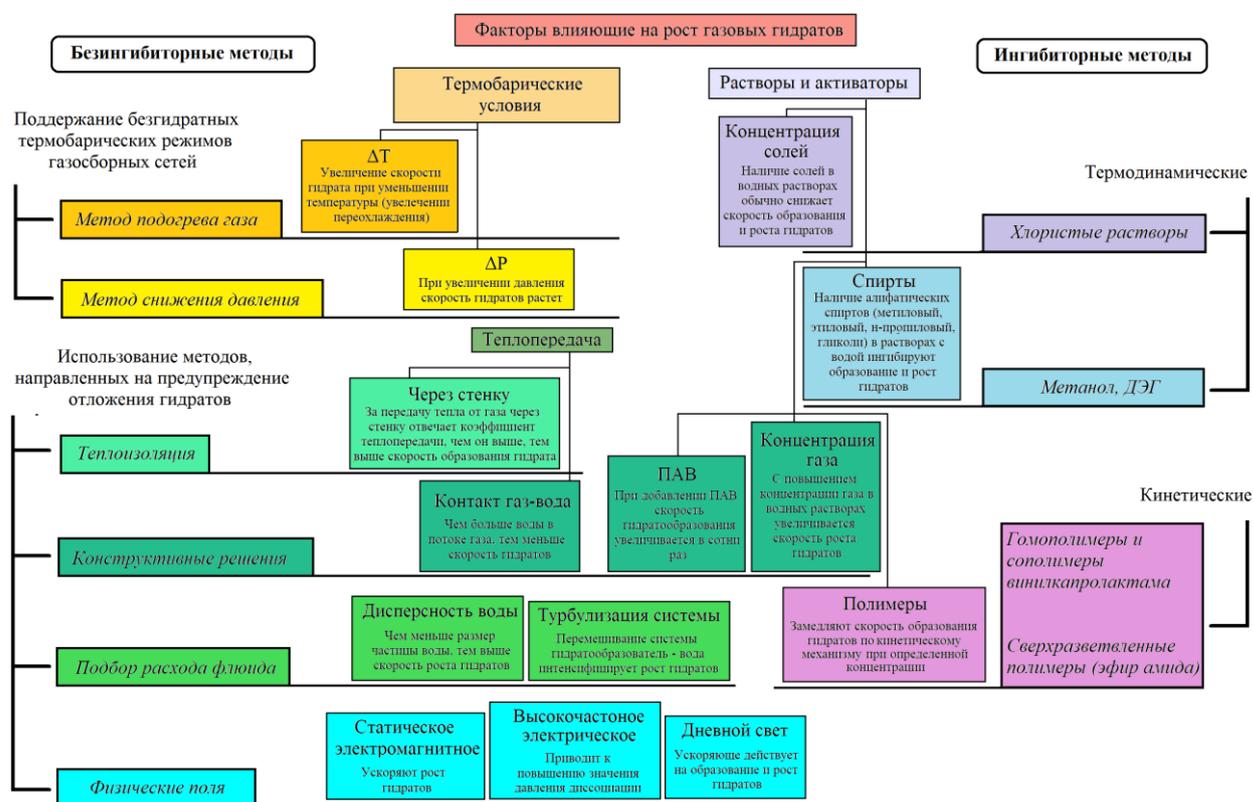


Рисунок 17 – Систематическая таблица, объединяющая методы борьбы с кристаллогидратами и факторы, влияющие на их рост [10].

Математические модели, которые были рассмотрены в данной работе, не учитывают многие факторы из схемы, но на практике эти факторы или имеют малое влияние (дневной свет), или нет источников их проявления (ЭМП).

Для определения возможности существования газовых гидратов, помимо определения температуры гидратообразования, на определенных участках промышленного трубопровода или скважины можно применить уравнение:

$$\begin{aligned} \Delta &= \mu_w^\alpha - \mu_w^H = \mu_w^{\beta-H} - \mu_w^{\beta-\alpha} = \\ &= -R_\mu T \left( \sum_{i=1}^2 v_i \ln(1 - \sum_{j=1}^c \theta_{ij}) - \frac{\Delta\mu_w^0}{R_\mu T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_w}{R_\mu T^2} dT - \int_0^p \frac{\Delta V_w}{R_\mu T} dp + \ln a_w \right) \end{aligned} \quad (82)$$

при  $\mu^\alpha - \mu^H > 0$  гидраты будут образовываться на рассматриваемом участке, при  $\mu^\alpha - \mu^H < 0$  гидраты образовываться не будут; при  $\mu^\alpha - \mu^H = 0$  состояние равновесия, как правило, на практике данная ситуация не реализуется, так как это идеализированная теоретическая модель.

Для того чтобы воспользоваться данной формулой, нужно знать распределение давления и температуры по всей длине скважины или трубопровода. Часто для этих двух сред используют одну и ту же формулу. Если для определения температуры и давления используется усовершенствованная экспоненциальная зависимость:

$$T_{k+1} = T_{out} + (T_k - T_{out}) \left( \frac{\sqrt{L} + \alpha}{\alpha} \right)^{\alpha\beta} \cdot e^{-\beta\sqrt{L}} \quad (83)$$

$$\alpha = \frac{2}{\pi d_0 \alpha_{gw}} \sqrt{\lambda_g G c_v}; \quad \beta = 4 \sqrt{\frac{\lambda_g}{c_v G}} \quad (84)$$

$$p_{k+1} = \frac{p_k}{2T_k} \left( T_k - T_{k+1} + \sqrt{(T_k - T_{k+1})^2 + 4T_k \left( T_{k+1} - \frac{S_k}{p_k^2} \right)} \right) \quad (85)$$

$$S_k = \frac{16\lambda_g G^2 R_\mu \Delta L}{\pi^2 d_0^5 \mu} T_k T_{k+1} \quad (86)$$

то при ее использовании можно составить алгоритм расчета для определения существования гидратов. Смысл расчетов состоит в разбиении рассматриваемого участка на более мелкие, последовательный поиск температуры и давления на конце этих участков и определение существования гидратов для каждого участка. Чем детальнее будет расчленение, тем точнее расчет, но тем больше требуемая вычислительная мощность. Алгоритм представлен на рисунке 18.

Также для определения распределения температуры и давления по стволу скважины (НКТ или ЭК) можно использовать систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dp}{dx} = -\rho_g g \sin\varphi - \frac{\sqrt{\pi}\psi G^2}{4\rho_g(S \cdot S_0)^{2.5}}, \\ \frac{dT}{dx} - \varepsilon \frac{dp}{dx} = \frac{\pi D \alpha_{gw}}{c_p G} (T_{in} - T) - \frac{g}{c_p} \sin\varphi, \end{cases} \quad (87)$$

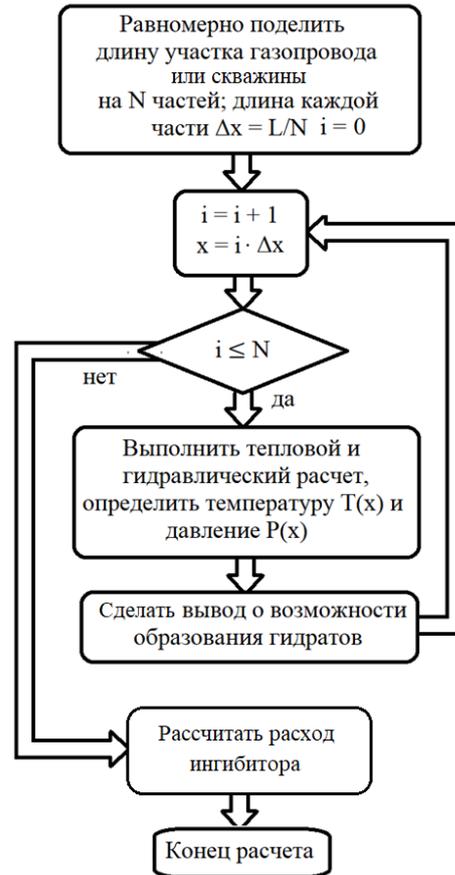


Рисунок 18 - Алгоритм расчета возможности существования гидратов

Зависимость толщины гидратного слоя от времени можно рассчитать по формуле:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\lambda_p(T_f - T_{out})}{\rho_h l_h (r_0 - \xi) \left( \frac{\lambda_p}{R \alpha_{we}} + \frac{\lambda_p}{\lambda_h} \ln \left( \frac{r_0}{r_0 - \xi} \right) + \ln \frac{R}{r_0} \right)} + \frac{\alpha_{gw}}{\rho_h l_h} (T_f - T), \quad (88)$$

На основании расчетов необходимо определить вид предупреждения или ликвидации гидратообразования. Если это ингибирование, то выбрать тип ингибитора и рассчитать нужное его количество.

Для сравнения уже используемого кинетического ингибитора и двух новых ингибиторов, которые проверялись, один в лаборатории, а другой на месторождении, составили таблицу 14.

Таблица 14 – Сравнительная таблица трех рассмотренных ингибиторов гидратообразования

<b>Ингибитор</b>	<b>Исследование в лаборатории (Коммерческие Luvicap 55W, Luvicap EG)</b>	<b>Исследование на месторождении (PVCap)</b>
Результаты исследований	Реагенты концентрации 0,5 % масс. способны ингибировать образование гидратов КС-I при степени переохлаждения не выше 6 – 7 °С, гидратов КС-II при степени переохлаждения не выше 13 – 14 °С. Для ингибирования гидратообразования при более высоких степенях переохлаждения реагенты Luvicap 55W и Luvicap EG должны использоваться в большей концентрации или в сочетании с подходящими термодинамическими ингибиторами газовой смеси.	На месторождениях Сычуань в Китае круглогодичные положительные температуры способствуют применению кинетических ингибиторов, а присутствие сероводорода резко понижает температуру гидратообразования добываемого газа и приводит к повышенным расходам метанола.
Преимущества относительно метанола	Такие КИГ позволяют ингибировать образование гидратов в течение 48 ч при переохлаждении 13°С, при концентрации около 0,5 – 1 %, как для метанола нужна концентрация в десятки раз больше 6 – 30%, менее токсичен, требует меньше затрат на использование ингибитора. Сложность в использовании при низких температурах в условиях вечной мерзлоты, требуется одновременное использование метанола и КИГ.	По предварительным прогнозам, при замене метанола кинетическим ингибитором можно добиться 7-8-кратного сокращения затрат на ингибирование. В скважинах, пробуренных в залежи с высоким содержанием сероводорода, требуется замещать метанол кинетическим ингибитором в определенные периоды.

По данным зависимостям были проведены проверочные расчеты, результаты которых представлены в таблице 15. Для расчета были использованы следующие исходные данные: расход газа в шлейфе, тыс. м<sup>3</sup>/сут. - 80 и 156; давление газа на устье скважины, МПа - 4,9; температура газа на устье скважины, К – 285; температура окружающей среды, К - 238; 273; 293; относительная плотность газа по воздуху - 0,561; внутренний диаметр шлейфа, м - 0,5; наружный диаметр шлейфа, м - 0,53; длина шлейфа, км - 2,0 и 10,0; коэффициент сверхсжимаемости газа - 0,9; изобарическая теплоемкость газа, кДж/кг - 2,21; коэффициент теплопередачи от газа к окружающей среде, Вт/(м<sup>2</sup>·°С) - 1,75; эффект Джоуля-Томпсона, °С/МПа - 2,5. В результате можно сделать несколько выводов, длина промыслового трубопровода значительно влияет на расход метанола в холодное время года. При повышении добычи природного газа расход метанола снижается.

Таблица 15 - Результаты расчета расхода метанола

<b>Расход газа, Q<sub>г</sub> тыс. м<sup>3</sup>/сут.</b>	<b>Длина шлейфа, L км</b>	<b>Температура окружающей среды, t<sub>ос</sub>, °С</b>	<b>Расход ингибитора, G кг/тыс. м<sup>3</sup></b>
5,71	10	-35	0,308
		0	0,221
2,85	2	-35	0,041
	10	-35	0,402
		0	0,341

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2Б7П	Рябову Артёму Дмитриевичу

Школа	ИШПР	Отделение (НОЦ)	ОНД
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений

**Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:**

<i>1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Расчет сметной стоимости выполняемых работ, по закачке метанола, КИГ, ДЭГ, ТЭГ. Минимальные затраты – 2172,4; максимальные – 10198 тыс. руб./месяц
<i>2. Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	Нормы расхода ингибиторов, нормы расхода труб для прокладки трубопровода.
<i>3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Общая система налогообложения Налог на прибыль – 20 % НДС – 20%

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

<i>1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	Технико-экономическое обоснование целесообразности внедрения техники или технологии выполнения работ. Проведение SWOT- анализа
<i>2. Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	Последовательный расчет расхода ингибитора, стоимости прокладки трубопровода и его транспортировки
<i>3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	Расчет экономической эффективности внедрения новой техники или технологии

**Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):**

1. Карта сегментирования рынка услуг;
2. Матрица SWOT;
3. Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности технологии;
4. Диаграмма Ганта;
5. Оценочная карта сравнения конкурентных технических решений.

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОСГН ШБИП ТПУ	Спицына Любовь Юрьевна	к.э.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Б7П	Рябов Артём Дмитриевич		

## **4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ**

Основная цель расчетов – экономическая оценка расходов на ингибирование образования гидратов в шлейфах или скважины одно- или многоатомными спиртами, а также кинетическими ингибиторами, которые позволяют достичь максимального экономического эффекта, выражающегося в непрерывной работе и минимизации количества остановок и аварий в связи с закупориванием пространства труб.

Экономическая эффективность проекта выражается в расчете сметной стоимости выполняемых работ, по закачке метанола, этиленгликоля, ДЭГ, ТЭГ или КИГ. Расчет амортизации месячной амортизации трубопровода. При этом учитываются все затраты: затраты на материалы, затраты на работу спецтехники, эксплуатационные затраты, затраты на оборудование.

Таким образом, целью данного раздела является экономическое обоснование для выбора необходимого ингибитора, т. к. только на основании экономических показателей, таких как показатель экономического эффекта, прибыль от реализации применения данного метода, период окупаемости можно судить об экономической эффективности предлагаемых мероприятий. Численные значения этих показателей дают нам полное представление об экономической эффективности предлагаемых мероприятий, позволяют определить превышение стоимостной оценки результатов над стоимостной оценкой затрат, совокупный доход предприятия, уменьшенный на величину эксплуатационных затрат, определить период окупаемости проекта по применению термодинамических или кинетических ингибиторов.

### **4.1 Потенциальные потребители технологии**

В качестве критериев сегментирования стоит использовать следующие виды веществ на ингибирование гидратообразования: метанол как самый распространенный вид ингибирования гидратообразования; другие термодинамические ингибиторы, такие как ДЭГ, МЭГ, ЭГ; кинетические

ингибиторы как перспективное направление для минимизации расходов на ингибирование.

Сегментирование производим на примере двух организаций:

Компания «Неохимпродукт» является российским производителем промышленной химии для нужд нефтяной и газовой промышленности, имеет существенный опыт сложного синтеза активных основ для целого ряда нефтепромысловых реагентов собственного производства. Под торговой маркой УноКем выпускают широкий спектр реагентов для разных нужд, такие как ингибирование коррозии или отложения гидратов.

«УФА-ХИМ» - это сплав опыта крупных трейдеров нефтехимии, носителей научных разработок в области топливных присадок и добавок, а также профессионалов в области нефтепромысловой и буровой химии.

Таким образом, составим карту сегментации рынка услуг по увеличению нефтеотдачи пласта (рисунок 19).

		Вид ингибитора гидратообразования		
		Метанол	ДЭГ, ТЭГ, ЭГ	КИГ
Размер компании	Крупные			
	Средние			
	Мелкие			

	Неохимпродукт
	УФА-ХИМ

Рисунок 19 — карта сегментации рынка услуг по увеличению утилизации ПНГ газлифтным методом

Из карты сегментирования можно сделать вывод о том, что компания «Неохимпродукт» имеет влияние только в компаниях использующих ингибиторы гидратообразования кинетического типа. «УФА-ХИМ» следует направить свой потенциал для разработки более перспективного ингибитора помимо стандартных спиртов и гликолей для большей экономической прибыли.

Поэтому компаниям предпочтительней производить КИГ и внедрять их в различные сегменты производства там, где конкуренция мала.

## 4.2 Технология QuaD

Построена оценочная карта сравнения конкурентных технических решений в таблице 16 для ингибиторов кинетического типа.

Таблица 16 — Оценочная карта сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы	Максимальный балл	Относительное значение	Средневешенное значение
<b>Показатели оценки качества проведения технологии</b>					
1. Энергоэффективность	0,04	76	100	0,76	0,0304
2. Помехоустойчивость	0,01	63	100	0,63	0,0063
3. Надежность	0,16	88	100	0,88	0,1408
4. Унифицированность	0,04	68	100	0,68	0,0272
5. Уровень материалоемкости разработки	0,01	64	100	0,64	0,0064
6. Уровень шума	0,02	63	100	0,63	0,0126
7. Безопасность	0,05	82	100	0,82	0,041
8. Потребность в ресурсах памяти	0,01	74	100	0,74	0,0074
9. Функциональная мощность	0,17	73	100	0,73	0,1241
10. Простота эксплуатации	0,1	85	100	0,85	0,085
11. Качество интеллектуального интерфейса	0,01	61	100	0,61	0,0061
12. Ремонтопригодность	0,1	66	100	0,66	0,066
<b>Показатели оценки коммерческого потенциала разработки</b>					
13. Конкурентоспособность технологии	0,02	67	100	0,67	0,0134
14. Уровень проникновения на рынок	0,01	80	100	0,8	0,008
15. Перспективность рынка	0,1	67	100	0,67	0,067
16. Цена	0,09	67	100	0,67	0,0603

Продолжение таблицы 16

17. Послепродажное обслуживание	0,01	67	100	0,67	0,0067
18. Финансовая эффективность технологии	0,02	65	100	0,65	0,013
19. Срок выхода на рынок	0,01	66	100	0,66	0,0066
20. Наличие сертификации разработки	0,02	66	100	0,66	0,0132
Итого	1				74,15

Оценка качества и перспективности по технологии QuaD определяется по формуле:

$$P_{\text{ср}} = \sum B_i \cdot B_i \quad (89)$$

где  $P_{\text{ср}}$  – средневзвешенное значение показателя качества и перспективности технологии;  $B_i$  – вес показателя;  $B_i$  – средневзвешенное значение  $i$ -го показателя.

$P_{\text{ср}} = 74,15$ , данное значение позволяет сделать вывод о том, что технология имеет перспективность выше среднего, что соответствует необходимым требованиям.

### **4.3 Бюджет технологии применения ингибитора для предотвращения образования газовых гидратов**

#### **4.3.1 Расчет стоимости ингибитора и оценка ресурсосбережения**

В случае замены ингибитора гидратообразования используемого на предприятиях ООО «Газпром добыча Ямбург», необходимо произвести расчет эффективности использования каждого предлагаемого ингибитора, поэтому для расчета экономической эффективности замены используемого ингибитора гидратообразования, проведем расчет стоимости закачки ингибиторов с учетом их потерь на разных стадиях и расчет необходимого диаметра трубопровода для учета затрат на транспортировку.

Общий расход ингибитора представляет собой:

$$Q_{\text{общ}} = Q_{\text{инг}} + Q_{\text{пот}} \quad (90)$$

где:  $Q_{\text{общ}}$  – расход ингибитора с учетом потерь, кг/месяц;  $Q_{\text{инг}}$  – расход ингибитора, кг/месяц;  $Q_{\text{пот}}$  – потери ингибитора, кг/месяц.

Потери метанола составляют около 10%, а КИГ около 1,5%, в то время как потери гликолей меньше на порядок, ДЭГ 0,008%, ТЭГ 0,0011%.

Как видно из таблицы 17 наибольшие потери достигаются при использовании метанола, а наименьшие при использовании триэтиленгликоля. То есть использование гликолей в виде ингибиторов является наиболее ресурсоэффективным методом ингибирования.

Таблица 17 – Месячный расход чистого ингибитора

Место ввода ингибитора	Расход ингибитора, кг/месяц			
	Метанол	КИГ	Диэтиленгликоль	Триэтиленгликоль
Шлейф	89388	38967	67005	92700
Потери	890	540	6	1
Общий	90278	39507	67011	92701

Рассчитаем стоимость ингибитора без учета стоимости металлоконструкций, расчет представлен в таблице 17. Стоимость ингибитора:

$$C_{\text{и}} = C_{\text{и}} \cdot M \quad (91)$$

где:  $C_{\text{и}}$  – стоимость ингибитора;  $C_{\text{и}}$  – цена кг ингибитора;  $M$  – масса ингибитора.

1. Стоимость метанола:  $C_{\text{м}} = 25 \cdot 90278 = 2\,256\,960$  тыс.руб./месяц

2. Стоимость КИГ:  $C_{\text{к}} = 55 \cdot 39507 = 2\,172\,885$  тыс.руб./месяц

3. Стоимость диэтиленгликоля:  $C_{\text{дэ}} = 70 \cdot 67011 = 4\,690\,770$  тыс.руб./месяц

4. Стоимость триэтиленгликоля:  $C_{\text{тэ}} = 110 \cdot 92701 = 10\,197\,110$

тыс.руб./месяц

Таблица 18 – Стоимость ингибитора

Ингибитор	Метанол	КИГ	Диэтиленгликоль	Триэтиленгликоль
Цена, руб/кг	25	55	70	110
Стоимость тыс. руб./месяц	2257	2172	4690	10197

Из таблицы видим, что наименьшую стоимость имеет КИГ, а наибольшую ТЭГ. При большей цене, по сравнению с метанолом, КИГ имеет меньшую стоимость.

### 4.3.2 Расчет стоимости трубопровода

Произведем расчет необходимого диаметра трубопровода, так как диаметр трубопровода напрямую зависит от расхода жидкости через него, расход примем равный водному раствору ингибиторов.

Переведем массовый расход в объемный:

$$Q_{\text{и}} = \frac{G_{\text{и}}}{(\rho_{\text{смн}} \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 30)} \quad (92)$$

1. Объемный расход метанола:  $Q_{\text{м}} = 90278 / (0,7918 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 30) = 0,043 \text{ м}^3/\text{с}$

2. Объемный расход КИГ:  $Q_{\text{к}} = 39507 / (1,113 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 30) = 0,136 \text{ м}^3/\text{с}$

3. Объемный расход диэтиленгликоля:  $Q_{\text{дэ}} = 67011 / (1,118 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 30) = 0,023 \text{ м}^3/\text{с}$

4. Объемный расход триэтиленгликоля:  $Q_{\text{тэ}} = 92701 / (1,1 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 30) = 0,0325 \text{ м}^3/\text{с}$

Таблица 19 – Расход ингибитора по трубопроводу

Метанол	КИГ	Диэтиленгликоль	Триэтиленгликоль
0,044	0,014	0,023	0,033

Для расчета диаметра трубопровода для подачи ингибитора используем формулу:

$$Q = \frac{\pi d^2}{4} \cdot w \quad (93)$$

Выведем:

$$d = \sqrt{\frac{4Q}{\pi w}} \quad (94)$$

Произведем расчёт диаметров трубопровода по формуле 93 для:

1. Водометанольный раствор:  $d = \sqrt{(4 \cdot 0,044 / (3,14 \cdot 1))} = 0,023 \text{ м}$

2. Раствор КИГ:  $d = \sqrt{(4 \cdot 0,014 / (3,14 \cdot 0,5))} = 0,018 \text{ м}$

3. Раствор ДЭГ  $d = \sqrt{(4 \cdot 0,023 / (3,14 \cdot 0,5))} = 0,024$  м

4. Раствор ТЭГ  $d = \sqrt{(4 \cdot 0,033 / (3,14 \cdot 0,5))} = 0,028$  м

Как видно из расчетов наименьший диаметр трубопровода возможен при использовании ВМР, для уменьшения расхода через трубопровод, возможно, использовать наибольшую концентрацию гликолей в растворе.

Рассчитаем стоимость трубы для прокладки ингибиторного трубопровода, длина прокладки равна до блока распределения ингибитора 2280 м и еще по 100 м на каждую скважину, общая длина ингибиторного трубопровода равна 2680 м:

$$C_{итр} = C_{тр} \cdot L \quad (95)$$

где:  $C_{итр}$  – стоимость трубопровода для ингибитора;  $C_{тр}$  – стоимость метра трубы для заданного ингибитора;  $L$  – длина трубопровода.

1. Стоимость прокладки трубопровода для метанола:  $C_{мтр} = 45 \cdot 2680 = 120\,600$  руб

2. Стоимость прокладки трубопровода для КИГ:  $C_{ктр} = 37 \cdot 2680 = 99\,160$  руб

3. Стоимость прокладки трубопровода для диэтиленгликоля:  $C_{дэтр} = 45 \cdot 2680 = 120\,600$  руб

4. Стоимость прокладки трубопровода для триэтиленгликоля:  $C_{тэтр} = 57 \cdot 2680 = 152\,760$  руб

Таблица 20 – Расчет стоимости трубопровода для ингибиторов

Вид ингибитора	Метанол	КИГ	Диэтиленгликоль	Триэтиленгликоль
Диаметр трубопровода, мм	25	18	25	28
Цена м трубы, руб/м	45	37	45	57
Стоимость трубопровода, тыс. руб	120,6	99,16	120,6	152,76

Кинетические ингибиторы требуют также и минимальных затрат для строительства трубопроводах, что говорит об их эффективности

### 4.3.3 Расчет общей стоимости закачки ингибитора

Общая стоимость закачки ингибитора будет равняться сумме затрат на покупку ингибитора и на его транспортировку до места подачи:

$$C_{\text{общ}} = C_{\text{зак}} + C_{\text{транс}} \quad (96)$$

где:  $C_{\text{общ}}$  – общая стоимость подачи ингибитора к месту ингибирования;  $C_{\text{зак}}$  – стоимость ингибитора;  $C_{\text{транс}}$  – стоимость трубопровода до места закачки.

Срок службы трубопровода составляет 20 лет, поэтому рассчитаем месячную амортизацию трубопровода как:

$$C_{\text{атр}} = C_{\text{итр}} / (20 * 12) \quad (97)$$

Таблица 21 – Стоимость закачки и транспортировки ингибитора

Вид ингибитора	Метанол	КИГ	Диэтиленгликоль	Триэтиленгликоль
Стоимость амортизации трубопровода, тыс. руб./месяц	0,503	0,413	0,503	0,637
Стоимость ингибитора тыс. руб./месяц	2256	2172	4690	10197
Итого	2256,5	2172,4	4690,5	10198

Как видно из таблицы 21 стоимость закачки КИГ меньше стоимости закачки ВМР, следовательно, экономически выгоднее производить закачку КИГ.

## 4.4 Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности технологии

Рассчитаем интегральный финансовый показатель по формуле:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.1}} = \frac{\Phi_{\text{pi}}}{\Phi_{\text{max}}} \quad (98)$$

где  $I_{\text{финр}}^{\text{исп.1}}$  – интегральный финансовый показатель технологии;  $\Phi_{\text{pi}}$  – стоимость  $i$ -го варианта исполнения;  $\Phi_{\text{max}}$  – максимальная стоимость исполнения технологии.

Сравниваются два вещества ингибитора гидратообразования: метанол (как стандартный для использования) и КИГ (как наименее затратный по п. 4.3). Здесь 2256,5 тыс. рублей – затраты на проведение ингибирования метанолом, 2172,4 тыс. – затраты на проведение ингибирования КИГ, 10198 тыс. – максимальное найденное значение затрат на проведение ингибирования (ТЭГом).

$$I_{\text{исп.1}} = \frac{2,3}{10,2} = 0.22, \quad I_{\text{исп.2}} = \frac{2,2}{10,2} = 0.21$$

Интегральный показатель ресурсоэффективности рассчитывается по формуле:

$$I_{\text{pi}} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (99)$$

где  $I_{\text{pi}}$  – интегральный показатель ресурсоэффективности для  $i$ -го варианта исполнения технологии;  $a_i$  – весовой коэффициент  $i$ -го варианта исполнения технологии;  $b_i$  – бальная оценка  $i$ -го варианта исполнения технологии.

Таблица 22 — Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения технологии

Критерии \ Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Метанол	КИГ
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,35	4	5
2. Удобство в эксплуатации	0,1	3	5
3. Энергосбережение	0,05	1	1
4. Надежность	0,3	2	4
5. Материалоемкость	0,2	1	4
ИТОГО	1		

Для расчета построим сравнительную оценку характеристик вариантов исполнения технологии в таблице 22.

$$I_{p-исп1} = 4 \cdot 0,35 + 3 \cdot 0,1 + 1 \cdot 0,05 + 2 \cdot 0,3 + 1 \cdot 0,2 = 2,55;$$

$$I_{p-исп2} = 5 \cdot 0,35 + 5 \cdot 0,1 + 1 \cdot 0,05 + 4 \cdot 0,3 + 4 \cdot 0,2 = 4,3.$$

Рассчитаем интегральный финансовый показатель по формуле:

$$I_{исп.1} = \frac{I_{p-исп.1}}{I_{финр.1}}, \quad I_{исп.2} = \frac{I_{p-исп.2}}{I_{финр.2}} \quad (100)$$

$$I_{исп.1} = 2,55/0,21 = 11,95;$$

$$I_{исп.2} = 4,3/0,22 = 19,55.$$

Сравнительная эффективность проекта вычисляется по формуле:

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{исп.1}}{I_{исп.2}} \quad (101)$$

$$\mathcal{E}_{ср} = 11,95/19,55 = 0,61.$$

Составим таблицу 23 сравнительной эффективности технологий.

Таблица 23 – Сравнительная эффективность технологии

№	Показатели	Метанол	КИГ
1	Интегральный финансовый показатель технологии	0,22	0,21
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности технологии	2,55	4,3
3	Интегральный показатель эффективности	11,95	19,55

Исходя из результатов, приведенных в таблице, можно сделать вывод о том, что рассматриваемый вариант проведения ингибирования гидратообразования с помощью КИГ, оказался наиболее эффективным по 3 двум из 3 рассмотренных показателей.

#### 4.5 SWOT-анализ

Для исследования внешней и внутренней среды проекта проведен SWOT-анализ. Он проводится в несколько этапов.

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешне среде.

Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в таблице 24.

Таблица 24 – Матрица SWOT-анализа

<b>Сильные стороны технологии (С)</b>	<b>Слабые стороны технологии (Сл)</b>
1. Применение КИГ уменьшает вредность работы с данным продуктом; 2. Требуется меньшая концентрация для ингибирования; 3. Простота работы с реагентом и отсутствие необходимости переоборудования промыслов.	1. Не универсальность применения КИГ; 2. Невозможность регенерации вещества из-за малой концентрации; 3. Малая практическая база.
<b>Возможности (В)</b>	<b>Угрозы (У)</b>
1. Уменьшение затрат на ингибирование; 2. Увеличение объёма добычи газа;	1. Ухудшение товарных качеств газа. 2. Развивающаяся конкуренция методов ингибирования гидратообразования.

**Второй этап** состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта. Её использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Возможно использование этой матрицы в качестве одной из основ для оценки вариантов стратегического выбора.

Факторы помечаются либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-». Интерактивные матрицы проекта представлены в таблицах 25, 26, 27, 28.

Таблица 25 – Интерактивная матрица проекта

<b>Сильные стороны</b>				
Возможности проекта		C1	C2	C3
	B1	-	+	+
	B2	-	+	-

При анализе интерактивной таблицы 25 определены сильные коррелирующие стороны и возможности: В1С2С3; В2С2.

Таблица 26 – Интерактивная матрица проекта

<b>Слабые стороны</b>				
Возможности проекта		СЛ1	СЛ2	СЛ3
	В1	-	-	+
	В2	-	-	0

При анализе интерактивной таблицы 26 обнаружены корреляции слабых сторон и возможностей проекта: В1Сл3.

Таблица 27 – Интерактивная матрица проекта

<b>Сильные стороны</b>				
Угрозы проекта		С1	С2	С3
	У1	-	-	-
	У2	+	+	-

При анализе интерактивной таблицы 27 выявлены корреляции сильных сторон и угроз проекта: У2С1С2.

Таблица 28 – Интерактивная матрица проекта

<b>Слабые стороны</b>				
Угрозы проекта		СЛ1	СЛ2	СЛ3
	У1	-	+	0
	У2	+	+	+

При анализе интерактивной таблицы 23 выявлены корреляции слабых сторон и угроз проекта: У1Сл2; У2Сл1Сл2Сл3.

Заявленная технология имеет большой потенциал, высокую актуальность и эффективность. Из недостатков стоит выделить малое распространение технологии в нефтегазовой промышленности.

#### 4.6 Разработка графика анализа технологии

В рамках планирования выпускной квалификационной работы необходимо построить календарный и сетевые графики проекта. Линейный график представлен в виде таблицы 29.

Таблица 29 – Календарный план выполнения работы

Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
Поиск темы для ВКР	6	20.01.2021	25.01.2021	Рябов А. Д.
Описание общей теоретической части по теме	13	26.01.2021	14.02.2021	Рябов А. Д. Максимова Ю.А. (научный руководитель ВКР)
Изучение нормативных документов и законодательной базы	14	15.02.2021	28.02.2021	Рябов А. Д.
Изучение и формирование отчета по методам ингибирования гидратов газов	25	1.03.2021	25.03.2021	Рябов А. Д. Максимова Ю.А. (научный руководитель ВКР)
Выполнение задания по разделу финансовый менеджмент	15	26.03.2021	09.04.2021	Рябов А. Д.
Выполнение задания по разделу социальная ответственность	20	10.04.2021	29.04.2021	Рябов А. Д.
Формирование заключения по ВКР	22	30.04.2021	22.05.2021	Рябов А. Д. Максимова Ю.А. (научный руководитель ВКР)
Создание презентационного материала	8	23.05.2021	30.05.2021	Рябов А. Д.

Таблица 30 — Календарный план-график проведения анализа по теме

Вид работ	Исполнители	Рабочие дни	Продолжительность работ																
			Янв			Фев.			Март			Апр.			Май			Июн.	
			1-10	11-20	21-31	1-10	11-20	21-28	1-10	11-20	21-31	1-10	11-20	21-30	1-10	11-20	21-31	1-10	11-20
Поиск темы для ВКР	Бакалавр	6																	
Описание общей теоретической части по теме	Бакалавр, руководитель	13																	
Изучение нормативных документов и законодательной базы	Бакалавр	14																	
Изучение и формирование отчета по методам ингибирования гидратов газов	Бакалавр, руководитель	25																	
Выполнение задания по разделу финансовый менеджмент	Бакалавр	15																	
Выполнение задания по разделу социальная ответственность	Бакалавр	20																	
Формирование заключения по ВКР	Бакалавр, руководитель	22																	
Создание презентационного материала	Бакалавр	8																	

 бакалавр;

 руководитель.

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 30.

#### **4.7 Вывод по экономическому разделу**

На основании полученных данных можем сделать вывод о том, что проведение ингибирования гидратообразования может иметь высокую экономическую эффективность, а также полностью или частично заменить традиционно используемый метанол.

На стоимость использования такого типа ингибирования влияет в основном расход, как газа, так и самого ингибитора, а также стоимость прокладки труб для доставки ингибитора в скважину или в начало шлейфа. Но данными расходами можно пренебречь, так как КИГ не требуют дополнительного переоборудования узлов, можно использовать для этого метанольную линию. Главным минусом такого метода является малый опыт использования данного ингибитора.

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2Б7П	Рябову Артёму Дмитриевичу

<b>Школа</b>	<b>ИШПР</b>	<b>Отделение (НОЦ)</b>	<b>ОНД</b>
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений

Тема ВКР:

<b>Особенности математического моделирования процессов прогнозирования и образования газовых гидратов в процессе эксплуатации скважин</b>	
<b>Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:</b>	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объектом исследования является система ингибирования гидратообразования в скважине и промышленном трубопроводе. Область применения объекта – газодобывающая отрасль.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 27.12.2018)</li> <li>– ГОСТ 23000-78. Система «человек-машина». Пульты управления. Общие эргономические требования.</li> <li>– ГОСТ 12.2.033-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования.</li> <li>– ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.</li> </ul>
<b>2. Производственная безопасность:</b> 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	Вредные факторы <ul style="list-style-type: none"> <li>– токсическое и раздражающее воздействие на организм человека химических веществ.</li> <li>– отклонения показателей микроклимата в производственном помещении</li> <li>– повышенная загазованность рабочей зоны в помещении</li> <li>– недостаточная освещенность рабочей зоны</li> </ul> Опасные факторы <ul style="list-style-type: none"> <li>– электробезопасность</li> <li>– работа с оборудованием под давлением</li> <li>– пожаробезопасность и взрывобезопасность - необходимые</li> </ul>

	средства защиты от опасных факторов.
<b>3. Экологическая безопасность:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– анализ воздействия объекта на атмосферу (пары природного газа и метанола);</li> <li>– анализ воздействия объекта на гидросферу (промышленные стоки и прорывы амбаров в сточные воды);</li> <li>– анализ воздействия объекта на литосферу (разлитие буровых растворов и химических агентов).</li> <li>– решение по обеспечению экологической безопасности.</li> </ul>
<b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– анализ возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения;</li> <li>– перечень возможных ЧС на объекте: техногенного характера</li> <li>– пожары и взрывы;</li> <li>– выбор наиболее типичной ЧС.;</li> <li>– разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;</li> <li>– разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.</li> </ul>

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	31.03.2021
---	------------

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Фех Алина Ильдаровна			31.03.2021

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Б7П	Рябов Артём Дмитриевич		31.03.2021

## **5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ**

Социальная ответственность - сознательное отношение субъекта социальной деятельности к требованиям социальной необходимости, гражданского долга, социальных задач, норм и ценностей, понимание последствий осуществляемой деятельности для определенных социальных групп и личностей, для социального прогресса общества. Для рассмотрения взята система подачи и распределение метанола по газовым и газоконденсатным скважинам и шлейфам. Работа с емкостями для хранения метанола. Работы включают в себя следующие технологические операции: осуществление работ по заданному режиму скважины, контроль за системами подачи реагента в систему сбора и подготовки продукции, обслуживание, монтаж и демонтаж оборудования, используемого при добыче нефти и газа. Работы выполняются круглогодично.

### **5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

Рабочее место оператора по добычи нефти и газа представляет собой работу за пультом управления. Поэтому опорными документами для решения вопросов, связанных с обеспечением безопасности являются: Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 27.12.2018); ГОСТ 23000-78. Система «человек-машина». Пульты управления. Общие эргономические требования; ГОСТ 12.2.033-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования; ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.

Поверхности пультов управления должны обладать диффузным или направленно-рассеянным отражением светового потока, исключающим появление бликов в поле зрения оператора.

При разработке пультов, предназначенных для управления однотипными объектами, должно соблюдаться одно и то же размещение наиболее важных для процесса управления, часто используемых и аварийных органов управления и средств отображения информации. При необходимости обзора

пространства поверх пульта управления высота пультов для работы в положении сидя не должна быть более 1100 мм от пола.

## 5.2 Производственная безопасность

Рассмотрим основные наиболее вероятные вредные и опасные производственные факторы на рабочих местах, которые могут иметь место при выполнении данных видов работ, представленных в таблице 31.

Таблица 31 - Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разработка	Изготовление	Эксплуатация	
1. Токсическое и раздражающее воздействие на организм человека химических веществ.		+	+	ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
2. Отклонения показателей микроклимата в производственном помещении	+	+	+	СанПиН 2.2.4.548–96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
3. Повышенная загазованность рабочей зоны в помещении		+	+	ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
4. Недостаточная освещенность рабочей зоны	+	+	+	СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная
5. Электробезопасность	+	+	+	ГОСТ 12.1.030-81 ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление.
6. Работа с оборудованием под давлением		+	+	ГОСТ 12.2.003-91 Оборудование производственное. Общие требования безопасности
7. Пожаробезопасность и взрывобезопасность	+	+	+	Федеральный закон от 22.07.2013 г. №123 – ФЗ, Технический регламент о требованиях пожарной безопасности. редакция СНИП 23-05-95*

### Токсическое и раздражающее воздействие на организм человека химических веществ

Для предотвращения газогидратных пробок на ЗГКМ используется метанол, который представляет большую опасность производства для обслуживающего персонала и населения. Метанол - сильный яд, действующий на нервную и сосудистую системы, слизистую оболочку дыхательных путей. Отравление при приеме внутрь и при вдыхании паров. Небольшое количество

метанола (до 10-15г) приводит к тяжелым отравлениям. При работе с метанолом необходимо соблюдать требования техники безопасности согласно ГОСТ 12.1.007-76.

Средства индивидуальной защиты для предотвращения отравления метанолом: противогаз с коробкой марки А, резиновые сапоги и перчатки.

Пролитый при авариях или других случаях метанол смывается большим количеством воды, но не менее 2-х объемов. Фланцевые соединения на трубопроводах метанола окочушиваются и пломбируются.

### **Отклонения показателей микроклимата в производственном помещении**

Нормы производственного микроклимата установлены в ССБТ ГОСТ 12.1.005-88. Они едины для всех производств и всех климатических зон с некоторыми незначительными отступлениями.

Таблица 32 - Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Категория работ по уровням энергозатрат,Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей,°С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Iа (до 139)	22 - 24	21 - 25	60 - 40	0,1
	Iб (140 - 174)	21 - 23	20 - 24	60 - 40	0,1
	IIа (175 - 232)	19 - 21	18 - 22	60 - 40	0,2
	IIб (233 - 290)	17 - 19	16 - 20	60 - 40	0,2
	III (более 290)	16 - 18	15 - 19	60 - 40	0,3
Теплый	Iа (до 139)	23 - 25	22 - 26	60 - 40	0,1
	Iб (140 - 174)	22 - 24	21 - 25	60 - 40	0,1
	IIа (175 - 232)	20 - 22	19 - 23	60 - 40	0,2
	IIб (233 - 290)	19 - 21	18 - 22	60 - 40	0,2
	III (более 290)	18 - 20	17 - 21	60 - 40	0,3

В этих нормах отдельно нормируется каждый компонент микроклимата в рабочей зоне производственного помещения: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха в зависимости от способности организма человека к акклиматизации в разное время года, характера одежды,

интенсивности производимой работы и характера тепловыделений в рабочем помещении.

В рабочей зоне производственного помещения согласно ГОСТ 12.1.005-88 могут быть установлены оптимальные и допустимые микроклиматические условия.

Оптимальные параметры микроклимата на рабочих местах должны соответствовать величинам, приведенным в таблице 32, применительно к выполнению работ различных категорий в холодный и теплый периоды года.

### **Повышенная загазованность рабочей зоны в помещении**

При подготовке природного газа к транспортировке должны быть приняты меры по предупреждению загрязнения рабочих мест и загазованности воздушной среды. Для контроля загазованности должны проводиться замеры воздушной среды в производственных помещениях, а при появлении загазованности - приниматься меры по ее устранению.

При концентрации паров углеводородов свыше  $300 \text{ мг/м}^3$  работы должны быть приостановлены, люди выведены из опасной зоны.

Во всех производственных помещениях установлены приточно-вытяжные системы вентиляции с механическим и естественным побуждением.

Для защиты от воздействия природного газа, действующего удушающе в больших концентрациях, используют следующие индивидуальные средства защиты: фильтрующий противогаз с коробкой марки АХ или В, изолирующие противогазы марки РКК-1 и КИП-7.

### **Недостаточная освещенность рабочей зоны**

Недостаточное освещение влияет на функционирование зрительного аппарата, то есть определяет зрительную работоспособность, на психику человека, его эмоциональное состояние, вызывает усталость центральной нервной системы, возникающей в результате прилагаемых усилий для опознания четких или сомнительных сигналов.

Для обеспечения комфортного освещения разработаны и выполнены следующие мероприятия: рабочие места объекты подходы к ним, проходы в

темное время суток освещены, искусственное освещение выполняется в соответствии с требованиями ПУЭ и строительных норм и правил, уровень освещенности рабочих мест соответствует отраслевым нормам проектирования искусственного освещения объектов.

### **Электробезопасность**

Все производственные помещения должны соответствовать требованиям электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.030-81.

Согласно ПОТ Р М-016-2001 установлено 5 квалификационных групп по электробезопасности, каждая из которых предусматривает соответствующий объем требований в отношении профессиональных знаний, стажа работы в электроустановках и практических навыков.

Для того чтобы исключить возможность поражения электрическим током, на УКПГ применяются различные технические способы и средства защиты: защитное заземление, защитное зануление, изоляцию проводников, токоведущие сети располагают на высоте или применяют ограждения, блокировки, сигнализацию, голые электропровода, шинопроводы, щиты управления помещают в специальные ящики, шкафы или закрывают сплошными или сетчатыми ограждениями.

Для обслуживания электроустановок применяют следующие индивидуальные средства защиты: диэлектрические перчатки, оперативные штанги, изолирующие и измерительные клещи, инструмент с изолирующими рукоятками и указатели напряжения; дополнительно применяются: диэлектрические галоши (боты), резиновые коврики, дорожки и изолирующие подставки.

### **Работа с оборудованием под давлением**

Основная опасность при эксплуатации сосудов под давлением - возможность их разрушения под действием давления рабочей среды. При физическом взрыве энергия сжатой среды в течение малого промежутка времени реализуется в кинетическую энергию осколков разрушенного сосуда и воздушную ударную волну.

Требования безопасности, предъявляемые к устройству, изготовлению и эксплуатации сосудов, работающих под давлением, определены "Правилами устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением". К сосудам, на которые распространяются эти правила, относятся: сосуды, работающие под избыточным давлением свыше 0,07 МПа (0,7 кгс/см<sup>2</sup>); баллоны, предназначенные для перевозки и хранения сжатых, сжиженных и растворенных газов под давлением свыше 0,07 МПа, сосуды, работающие под давлением воды с температурой выше 115 °С или другой жидкости с температурой, превышающей температуру кипения при давлении 0,07 МПа.

### **Пожаробезопасность и взрывобезопасность**

Все мероприятия проводятся согласно ФЗ от 22.07.2013 г. №123.

На газовом промысле взрывоопасен природный газ, его концентрация в рабочей зоне не должна превышать 15 % об. Для взрыво- и пожароопасных цехов, участков, объектов; исходя из их специфики, в качестве мер пожарной безопасности принят порядок содержания территории, зданий и помещений, в т.ч. эвакуационных путей и выходов, осуществляется мероприятия по обеспечению пожарной безопасности при проведении технологических процессов, эксплуатации оборудования, производстве пожароопасных работ. Для курения, применения открытого огня и проведения огневых работ предусмотрены специально оборудованные площадки.

Производственные и служебные помещения, технологическое оборудование укомплектовано необходимыми первичными средствами пожаротушения согласно нормам. На видных местах необходимо размещать схемы эвакуации людей в случае пожара, инструкции, определяющие действия персонала по обеспечению безопасной и быстрой эвакуации, устройства систем оповещения о пожаре, таблички с указанием телефона пожарной части.

Проведение пожароопасных работ (электро- и газосварка, бензорезка, паяльные работы, работа с электроинструментом и др.) на газовых объектах осуществляется только после оформления наряда-допуска на выполнение работ повышенной опасности.

### 5.3 Экологическая безопасность

Таблица 33 – Вредные воздействия на окружающую среду и природоохранные мероприятия согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200–03.

<b>Природные ресурсы и компоненты окружающей среды</b>	<b>Вредные воздействия</b>	<b>Природоохранные мероприятия</b>
Атмосферный воздух	Выбросы продуктов сгорания природного газа	Тщательный контроль за оборудованием
Вода и водные объект	Загрязнение промышленными стоками	Подготовка промышленных стоков
	Загрязнение бытовыми стоками	Созданы очистные сооружения для бытовых стоков (канализационные устройства)
Земля и земельные ресурсы	Загрязнение почвы химическими веществами	Отправление отходов на полигон для их дальнейшей утилизации.
	Засорение почвы производственными и бытовыми отходами	Отходы производства направляются на переработку и обезвреживание.

Особое отрицательное воздействие на природные ресурсы и компоненты окружающей среды оказывают вредные факторы, представленные в таблице 33, где также описаны основные природоохранные мероприятия.

Большое негативное влияние на окружающую среду оказывают выбросы в атмосферу, которые должны быть регламентированы по СанПиН 2.1.6.1032-01. Гигиенические требования к обеспечению качества атмосферного воздуха населенных мест.

#### **Мероприятия по охране атмосферы**

Атмосферный воздух в районе НГКМ загрязняется главным образом такими вредными веществами как окись углерода и окислы азота, содержащимися в продуктах сгорания природного газа, используемого для собственных нужд с целью получения тепловой и электрической энергии, энергии для работы газоперекачивающих агрегатов компрессорных станций; для сжигания загрязненных промстоков на горизонтальных факельных установках (ГФУ).

Следующим по значимости источником загрязнения атмосферного воздуха являются выбросы автотранспорта, отработанные выхлопные газы которых содержат в своем составе окись углерода, окислы азота, углеводороды и другие вредные вещества.

Основные мероприятия, проводимые по предупреждению загрязнения атмосферного воздуха включают и себя:

- контроль выхлопных газов автотранспорта на дымность;
- контроль дымовых газов котельных, технологических печей и других стационарных источников выбросов на содержание окиси углерода, окислов азота для установления оптимальных режимов сжигания природного газа и уменьшения концентрации указанных вредных веществ;
- утилизацию промстоков путем закачки их в поглощающие горизонты вместо сжигания с природным газом на ГФУ.

### **Мероприятия по гидросферы**

К основным источникам загрязнения водоемов относятся неочищенные хозяйственно-бытовые стоки, промстоки, образующиеся при добыче и подготовке природного газа, содержащие метанол, диэтиленгликоль, нефтепродукты, компоненты пластовой воды, а также ливневые стоки загрязненные вредными веществами, находящимися в атмосферном воздухе и почве.

Эффективность очистки сточной воды на КОСах постоянно контролируется работниками технологической (ПХБЛ) и ведомственной лаборатории охраны окружающей среды (НИЛ ООСиПС Управления НИПР).

Регулярному контролю подвергается вода Обской губы, являющейся источником питьевого водоснабжения объектов компании.

### **Мероприятия по охране литосферы**

Почвы в условиях Крайнего Севера способны в значительной степени аккумулировать загрязняющие вещества, что ведет к загрязнению поверхностных вод и представляет серьезную угрозу загрязнения природных водоемов. Так, например, углеводородные загрязнители (нефтепродукты) - стойкие химические соединения, способные длительное время сохраняться в

различных природных средах. Восстановление растительного покрова (биоценоза) на нарушенных при обустройстве месторождений землях, естественным путем происходит длительное время - в течение 90-100 лет.

С целью предотвращения загрязнения почв компании осуществляет следующие мероприятия:

- планомерно проводит биологическую рекультивацию нарушенных земель посевом, специально разработанной для условий НГКМ, универсальной травосмеси;
- захоронение твердых бытовых отходов, утилизация строительных отходов производится на специальных полигонах; складирование металлолома на отдельно отведенных площадках;
- хранение горюче-смазочных материалов, метанола, диэтиленгликоля производится в емкостях, установленных на бетонированных площадках с надежной гидроизоляцией и обваловкой;
- передвижение по тундре тяжелой техники разрешается только в зимней период; ведомственной лабораторией предприятия (НИЛ ООСиПС) планомерно производится контроль экологического состояния территории промысла, промзоны, жилых поселков.

#### **5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

В районах крайнего Севера характерны следующие чрезвычайные ситуации:

- природного характера: паводковые наводнения, лесные и торфяные пожары, сильные морозы, метели и снежные заносы.
- техногенного характера: пожары, взрывы, отключение электроэнергии, аварии с выбросом (угрозой выброса) аварийно химически опасных веществ.

Для предупреждения возникновений аварий на производстве необходимо руководствоваться: ГОСТ Р 22.0.01-2016. Безопасность в ЧС. Основные положения.

На газовом промысле велика угроза выброса горючего природного газа

вследствие неисправности применяемого оборудования, применения неправильных и опасных приемов работы, неудовлетворительной постановки обучения и инструктажа рабочих, не использования защитных средств и приспособлений по технике безопасности, что может привести к возгоранию и, впоследствии, к взрыву.

В связи с этим необходимо категорически запрещать курение в производственных помещениях и на территории УКПГ; производство огневых работ допускать только по специальному письменному разрешению; не разрешать проверять зажигание "на искру" во взрывоопасных помещениях; в случае выхода из строя постоянного взрывобезопасного освещения разрешать пользоваться только взрывобезопасными фонарями шахтного типа; ремонт электропроводки и смена ламп во взрывоопасных помещениях разрешать только при обесточенной линии; категорически запрещать определять утечки или наличие газа в помещении при помощи огня; при производстве работ во взрывоопасных помещениях запрещать применение ударных стальных слесарных и кузнечных инструментов.

## Заключение

Никакие математические модели не могут учитывать все факторы, которые могут влиять на образование гидратов, так как их очень много, и такое многообразие требует большой вычислительной мощности. Поэтому модели имеют допущения в пределах некоторой погрешности, и часто бывает, что эти допущения зависят от места, для которого используется данная модель, и от требований для данной модели. Эти модели могут учитывать некоторые факторы оказывающие влияние на рост газовых гидратов, упуская другие.

В настоящее время технология борьбы с гидратообразованием широко изучена и направлена на снижение потребления ингибиторов гидратообразования (метанола), который является основным способом борьбы с гидратами.

В данной бакалаврской работе были рассмотрены гидраты природного газа и условия их образования, методы математического моделирования, а также проведен анализ материалов по борьбе с гидратообразованием с помощью кинетических ингибиторов на месторождении, которые показывают следующее:

1. На месторождениях, где существует проблема гидратообразования, для эффективного решения применяются реагенты комплексного действия;
2. В данный момент времени на месторождения Крайнего Севера в качестве ингибитора применяется в основном метанол. Но, помимо плюсов использования данного ингибитора, у метанола существуют значительные недостатки.
3. Если учесть вышеперечисленное, возникает необходимость строгого соблюдения требований техники безопасности, что в свою очередь сводит практически к минимуму вероятность отравлений метанолом персонала.
4. Однако не стоит исключать возможность возникновения аварийной ситуации на любом из этапов применения метанола как ингибитора гидратообразования, например, в результате разлива метанола, загрязнения окружающей среды и отравления персонала.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кэррол Джон. Гидраты природного газа. Перевод с английского. – М.: ЗАО «Премиум Инжиниринг», 2007. – 316.
2. Nagata I., Kobayashi R. Calculation of dissociation pressure of gas hydrates using the Kihara model // Ind. Eng. Chem. Fundamentals. – 1966. – Vol. 5. – № 3. – P. 344–348.
3. Parrish W.R., Prausnitz J.M. Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. – 1972. – Vol. 1. – P. 26–35.
4. Бондарев Э.А., Габышева Л.Н., Каниболотский М.А. Моделирование образования гидратов при движении газа в трубах // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа, 1982, № 5, с. 105–112.
5. Теория тепломассообмена: Учебник для вузов / Под ред. А.И. Леонтьева. М., Высш. шк., 1979, 495 с. Термогидродинамика систем добычи и транспорта газа / Э.А. Бондарев, В.И. Васильев, А.Ф. Воеводин и др. Новосибирск, Наука, 1988, 272 с.
6. Бондарев Э.А., Аргунова К.К. Математические модели образования гидратов в газовых скважинах // Информационные и математические технологии в науке и управлении: Тр. XIV Байкальской Всерос. конф. “Информационные и математические технологии в науке и управлении”. Иркутск, ИСЭМ СО РАН, 2009, ч. III, с. 41–51.
7. Хайруллин М.Х., Шамсиев М.Н., Морозов П.Е., Тулупов Л.А. Моделирование гидратообразования в стволе вертикальной газовой скважины // Вычисл. технологии, 2008, т. 13, № 5, с. 88–94.
8. Е.П. Запорожец, Н.А. Шостак Процесс образования гидратов индивидуальных газов // Нефтепромысловое дело. – 2016. – №. 7. – С. 43-48.
9. К.К. Аргунова, Э.А. Бондарев, И.И. Рожин Математические модели образования гидратов в газовых скважинах // Криосфера Земли. – 2011. – №. 2. – С. 65-69.

10. Е.П. Запорожец, Н.А. Шостак Факторы, влияющие на скорость роста газовых кристаллогидратов // Нефтепромысловое дело. – 2015. – №. 1. – С. 49-56.
11. Ху Дефень, Хоу мэи, Сюй Ли. Предупреждение газовых гидратов в системах газа с высоким содержанием сероводорода // Газовая промышленность. – 2010. - № 10. – С. 78-82 (на китайской языке).
12. Истомин В. А., Квон В. Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. – М.: ИРЦ Газпром, 2004. – 151 с.
13. Lederhos J. P., Sloan E. D. Transferability of Kinetic Inhibitors Between Laboratory and Pilot Plant // Paper presented at the 1996 SPE Annual Technical Conference and Exhibition in Denver Colorado U. S. A. 5-9 October 1996, ref. SPE 81927, pp. 173-179.
14. Регламент по УКПГ-1в. М.,РАО ГАЗПРОМ, ВНИИГАЗ, 1994г.,43с.
15. Регламент по проектированию УКПГ - 1в для перевода на однореагентную (с метанолом) эксплуатацию. М., РАО ГАЗПРОМ, ВНИИГАЗ, 1994 г., 43 с.
16. Методика расчета ингибиторов гидратообразования с применением ЭВМ. Э.Б. Бухгалтер, Г.А. Зуйкова, Н.И. Бирюков, Т.И. Слуцкая, В.М. Пушнов, А.Е. Тункея. М.: ВНИИЭГазпром, 1985 г., 92 с.
17. Цицер П. А. Обзор методов борьбы с гидратообразованием старого и нового поколения//Технологии нефти и газа. – 2015. – №. S1. – С. 10-15.
18. Бунякин А. В., Паранук А. А., Мамий С. А., Кешоков М. В. Моделирование тепловых характеристик промысловых шлейфов и проверка условия образования гидратов природного газа//Технологии нефти и газа. – 2019. – №. S5. – С. 47-52.
19. Чао Чжан, Коробков Г. Е., Янчушка А. П. Молекулярная термодинамическая методика определения существования гидратов //Технологии нефти и газа. – 2017. – №. S2. – С. 59-64.
20. Семенов А. П., Гущина Ю. Ф., Викторов А. С., Винокуров В. А. Синтез поли(пирролидиниламидов итаконовой кислоты) и исследование их

- ингибирующих свойств в процессе гидратообразования//Технологии нефти и газа. – 2013. – №. S4. – С. 43-48.
21. Семенов А. П., Гущина Ю. Ф., Викторов А. С., Винокуров В. А. Исследование зависимости индукционного периода образования гидрата метана от степени переохлаждения в системе, содержащей кинетический ингибитор //Технологии нефти и газа. – 2013. – №. S5. – С. 11-14.
22. Паранук А.А. Совершенствование математической модели расчета процесса образования гидратов газопровод//Технологии нефти и газа. – 2018. – №. S4. – С. 61-64.
23. Грунвальд А.В. Использование метанола в газовой промышленности в качестве ингибитора гидратообразования и прогноз его потребления в период до 2030 г. – ВНИИГАЗ/Газпром, 2007. – 25с.
24. Единая система управления охраной труда и промышленной безопасностью в ОАО «Газпром». – Н.Уренгой, 2001. – 345 с.
25. Максименко, Георгий Тарасович. Техника безопасности при применении пожароопасных, взрывоопасных и токсичных материалов / Г. Т. Максименко, В. М. Покровский. — 3-е изд., перераб. и доп. — Киев: Будівельник, 1987. — 150 с.: ил.: 22 см. — Библиогр.: с. 148 (27 назв.).
26. Мастрюков, Борис Степанович. Безопасность в чрезвычайных ситуациях в природно-техногенной сфере. Прогнозирование последствий: учебное пособие / Б. С. Мастрюков. — Москва: Академия, 2011. — 368 с.: ил. — Высшее профессиональное образование. Безопасность жизнедеятельности. — Библиогр.: с. 364-365.
27. Безопасность жизнедеятельности. Безопасность технологических процессов и производств. Охрана труда: учебное пособие для вузов / П.П. Кукин и др. - 5-е изд., стер. - М.: Высшая школа, 2009. - 335 с.
28. Жуков, Виктор Ильич. Защита и безопасность в чрезвычайных ситуациях: учебное пособие / В. И. Жуков, Л. Н. Горбунова; Сибирский федеральный университет (СФУ). — Москва; Красноярск: Инфра-М Изд-во СФУ, 2014. — 392 с.: ил. — Высшее образование. Бакалавриат. — Библиогр.: с. 384- 387