

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИГНД

_____ А.К. Мазуров
« __ » _____ 2010 г.

Н.В. Чухарева

**Определение условий гидратообразования
при транспорте природного газа в заданных
технологических условиях эксплуатации
промысловых трубопроводов.**

**Расчет необходимого количества ингибито-
ров для предотвращения загидрачивания**

Методические указания к выполнению практических работ
по курсу «Подготовка, транспорт и хранение скважинной продукции»
для студентов IV курса, обучающихся
по направлению 130500 «Нефтегазовое дело»,
специальности 130501 «Проектирование, сооружение и эксплуатация
газонефтепроводов и газонефтехранилищ»

Издательство
Национального исследовательского
Томского политехнического университета

УДК 621.438(075.8)

ББК 31.363я73

Ч-96

Чухарева Н.В.

- Ч-96 Определение условий гидратообразования при транспорте природного газа в заданных технологических условиях эксплуатации промысловых трубопроводов. Расчет необходимого количества ингибиторов для предотвращения загидративания. Методические указания к выполнению практических работ по курсу «Подготовка, транспорт и хранение скважинной продукции» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 130500 «Нефтегазовое дело», специальности 130501 «Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ» / Н.В. Чухарева. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 30 с.

УДК 621.438(075.8)

ББК 31.363я73

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром кафедры
транспорта и хранения нефти и газа ИГНД
«05» марта 2010 г.

Зав. кафедрой ТХНГ

кандидат технических наук

_____ *А.В. Рудаченко*

Председатель учебно-методической

комиссии

_____ *В.М. Передерин*

Рецензент

К.т.н., инженер товарно-транспортного отдела

ОАО «Центрсибнефтепровод» г. Томска

А.В. Сгибнев

© Чухарева Н.В., 2010

© Национальный исследовательский

Томский политехнический университет, 2010

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2010

СОДЕРЖАНИЕ

1. Гидраты.....	4
1.1. Гидраты в природном газе.....	4
1.2. Условия образования гидратов	7
1.3. Типы гидратов и гидратообразующие вещества	11
1.4. Физические свойства гидратов	17
1.5. Задания для самостоятельной работы	23
1.6. ПРИЛОЖЕНИЕ	27

1. Гидраты

1.1. Гидраты в природном газе

В самом широком смысле гидратами называют химические соединения, в состав которых входит вода. Так, например, существует класс неорганических соединений, называемых «твердыми гидратами». Они представляют собой твердые вещества с ионным типом связей, в которых ионы окружены молекулами воды и образуют твердое кристаллическое тело. Однако в газовой промышленности под гидратами принято понимать вещества, состоящие из микромолекул и воды.

Гидраты – это твердые кристаллические соединения, образованные водой и микромолекулами. 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. В этой работе рассматриваются водные клатраты – гидраты.

Многие из компонентов, обычно входящих в состав природного газа, образуют гидраты в соединении с водой. Образование гидратов является одной из проблем, связанных с процессами добычи, переработки и транспортировки природного газа и его производных жидкостей.

В нефтегазовой промышленности «гидратами» называют вещества, которые при комнатной температуре обычно находятся в газообразном состоянии. В число таких веществ входят метан, этан, двуокись углерода, сероводород и др. Отсюда возник термин «газовые гидраты», а также одно из широко распространенных заблуждений, связанных с этим видом соединений. Многие ошибочно полагают, что неводные жидкости неспособны к гидрообразованию, однако на самом деле гидраты могут образовываться и другими жидкостями. В качестве примера вещества, которое при комнатных условиях находится в жидком состоянии, но все же образует гидрат, можно назвать дихлордифторметан (фреон-12).

Вода часто сопутствует природному газу. В газоносных пластах всегда присутствует вода. Поэтому добываемый природный газ всегда насыщен водой. Кроме того, в некоторых случаях из скважин вместе с газом добывается пластовая вода. Вода часто используется также в технологических процессах подготовки природного газа. В процессе очистки природного газа от сероводорода и двуокиси углерода (так называемых кислых газов) часто используют водные растворы. Наиболее широко применяется метод очистки газа водными растворами алканоламинов

(алканоламины (аминоспирты, оксиамины) можно рассматривать как производные аммиака, в котором один или несколько атомов водорода замещены на спиртовой радикал или спиртовой и углеводородный). В результате такой обработки получают очищенный газ, насыщенный водой. Вследствие таких тесных связей между водой и природным газом гидраты могут встречаться на всех стадиях добычи и подготовки природного газа.

Такие необычные свойства воды как: необычно высокая температура кипения, высокая энтальпия испарения, расширение воды при замерзании могут быть объяснены особенностями конфигурации молекулы воды и взаимосвязями, обусловленными ее геометрией.

Молекула воды состоит из одного атома кислорода, связанного с двумя атомами водорода. Связи между атомами кислорода и водорода в молекуле воды являются ковалентными (ковалентная связь — связь, образованная направленными валентными электронными облаками). Ковалентные связи в молекулах образуются за счет общей электронной пары. Угол между двумя атомами водорода в молекуле воды составляет приблизительно 105 градусов (рис. 1б)

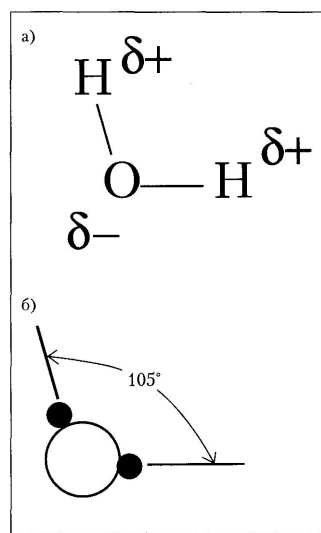


Рис.1. Геометрическое строение молекулы воды: линейная схема с указанием наведенных зарядов (а), обуславливающих водородную связь; сферическая модель с указанием угла между атомами водорода (б)

На рисунке не видны две пары несвязных электронов, которые располагаются с «тыльной» стороны атома кислорода. Эти электроны сообщают отрицательный заряд атому кислорода и небольшой положи-

тельный заряд атомам водорода. На рис. 1а показаны наведенные электростатические заряды в молекуле (положительные заряды обозначены $\delta+$, а отрицательные – $\delta-$).

Таким образом, молекулы воды будут стремиться выстроиться упорядоченно таким образом, чтобы атомы водорода соединились с атомами кислорода.

Такая ориентация между атомами водорода и кислорода называется «водородной связью». Водородная связь, в сущности, обусловлена электростатическим притяжением между молекулами. Сила водородных связей составляет всего лишь от 1/10 до 1/20 силы ковалентных связей в молекуле, тем не менее, она достаточна для объяснения описанных выше свойств воды.

Когда молекулы воды выстраиваются упорядоченно, они образуют гексагональную решетку. Угол между сторонами в правильном шестиугольнике составляет 120 градусов, что превышает угол 105 градусов между атомами в молекуле воды. Кажущийся парадокс можно объяснить тем, что гексагональные структуры молекул воды не лежат в одной плоскости. Гексагональная структура молекул воды в кристалле льда показана на рис. 2. Кругами на рисунке обозначены молекулы воды, а линиями – водородные связи.

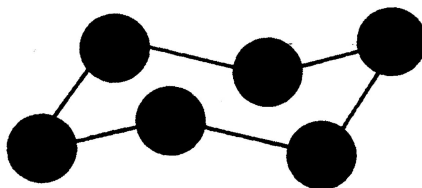


Рис. 2. *Пространственная гексагональная структура расположения молекул воды в кристалле льда*

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.

Молекулы воды в таких соединениях называются «хозяевами», а молекулы другие веществ, стабилизирующие кристаллическую решетку, – «гостями». Молекулы – гости называются «гидратообразующие вещества» или «гидратообразователи». 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 (ван-дер-ваальсовы силы — силы межмолекулярного взаимодействия с энергией 0,8 — 8,16 кДж/моль. Этим термином первоначально обозначались все такие силы, но сейчас он обычно применяется к силам, возникающим при поляризации молекул и образовании диполей. К ван-дер-ваальсовым силам относятся взаимодействия между диполями (постоянными и индуцированными)). Как отмечалось выше, 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 подтверждено с помощью спектроскопических измерений. Таким образом, данные соединения можно наилучшим образом описать как твердые растворы.

1.2. Условия образования гидратов

Для образования гидрата необходимы следующие три условия:

1. Благоприятные термобарические условия. Образованию гидратов благоприятствует сочетание низкой температуры и высокого давления. В приложении 1 указаны значения давления и температуры, при которых происходит образование гидратов из обычных гидратообразующих веществ, присутствующих в природном газе. Термобарические кривые для рассматриваемых гидратообразующих веществ показаны на рис. 3.

Во всех случаях линии равновесия у трехфазных систем, включающих две жидкие фазы, имеют сильный наклон. При небольших изменениях температуры наблюдаются очень значительные изменения значений давления. У метана такой картины не наблюдается.

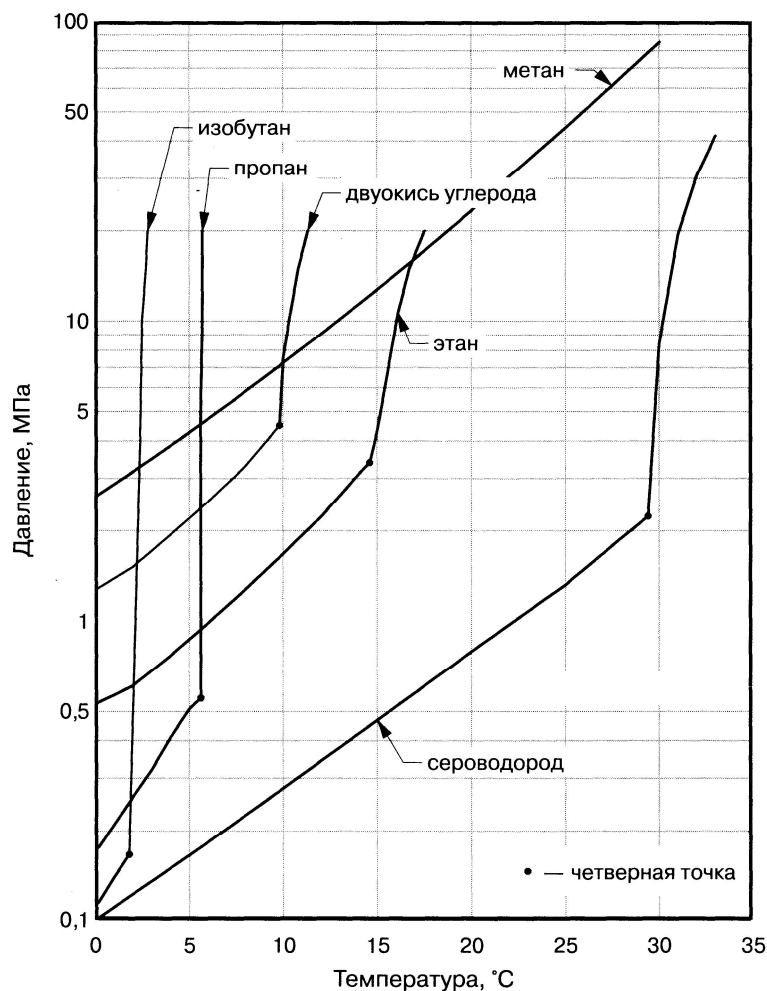


Рис. 3. Кривые гидратообразования для некоторых компонентов природного газа

В таблицах также указаны значения молярных концентраций разных фаз (жидкой водной, жидкой неводной и газовой). Для этана, пропана и изобутана молярные доли гидратной фазы не являются функцией температуры и давления (т. е. постоянны), так как молекулы этих веществ занимают только большие полости в решетках соответствующих гидратов. У больших полостей степень заполнения высокая. Указанные в таблицах значения соответствуют условиям 100 %-го заполнения.

Данные по содержанию воды в неводных фазах приводятся в приложении 1 в других единицах измерения.

2. Наличие гидратообразующего вещества. К гидратообразующим веществам относятся метан, этан, двуокись углерода и др.

3. Достаточное количество воды. Воды не должно быть ни слишком много, ни слишком мало.

Точные значения температуры и давления гидратообразования зависят от химического состава газа, причем гидраты могут образовываться при температурах выше точки замерзания воды 0 °С.

Для предотвращения гидратообразования достаточно исключить одно из трех условий, перечисленных выше. Как правило, мы не можем удалить из смеси гидратообразующие вещества. В случае с природным газом именно гидратообразующие вещества и являются полезным продуктом. Поэтому для борьбы с гидратообразованием мы обращаем внимание на два других фактора.

Ускоренному образованию гидратов также способствуют следующие явления:

- **Турбулентность.** *Высокие скорости потока.* Образование гидратов активно протекает на участке с высокими скоростями потока среды. Это делает дроссельную арматуру особенно чувствительной к образованию гидратов. Во-первых, температура природного газа при прохождении через дроссель, как правило, значительно понижается вследствие эффекта Джоуля-Томсона. Во-вторых, в уменьшенном проходном сечении клапана возникает большая скорость потока.

Перемешивание. При перемешивании газа в трубопроводе, технологическом резервуаре, теплообменнике и т. п. интенсивность гидратообразования возрастает.

- **Центры кристаллизации.** Центр кристаллизации представляет собой точку, в которой имеются благоприятные условия для фазового превращения, в данном конкретном случае – образование твердой фазы из жидкой. Центрами кристаллизации для образования гидратов могут быть дефекты трубопроводов, сварные швы, фасонные детали и арматура трубопроводов (например, колена, тройники, клапаны) и т. д. Включения шлама, окалины, грязи и песка также являются хорошими центрами кристаллизации.
- **Свободная вода.** Наличие свободной воды не является обязательным условием для гидратообразования. Это продемонстрировано на фазовой диаграмме давление состав для системы метан + вода (рис. 4). Например, в равномолярной смеси метана и воды при 10 °С и 10 МПа присутствуют только гидратная и газовая фазы – свободная вода отсутствует.

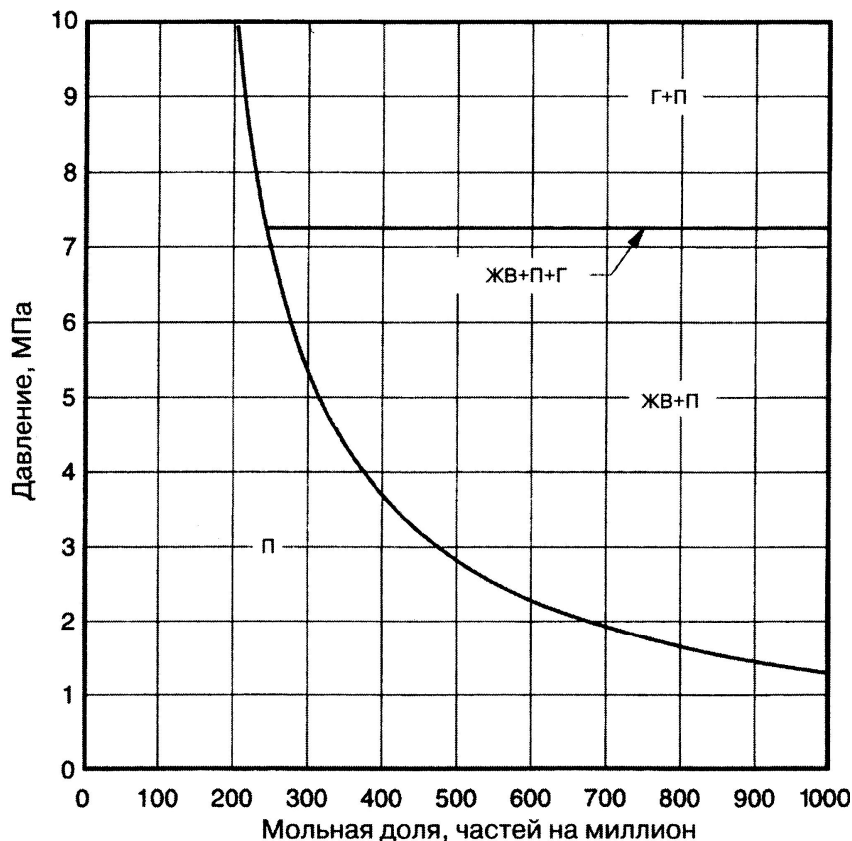


Рис. 4. Фазовая диаграмма давление — состав для смеси вода + метан при 10°C (условные обозначения: Г гидрат; ЖВ — жидкая вода; П — пар.)

Еще одно доказательство, так называемый «аргумент инея». Образование инея происходит без образования жидкой воды. Иней выкристаллизовывается из воздуха и покрывает предметы зимними ночами. При этом водяной пар, находящийся в воздухе, переходит непосредственно в твердую фазу, минуя жидкую. Воздушно – водяная смесь представляет собой газ, а в воздухе вода в жидком виде не содержится.

Процесс непосредственно перехода вещества из газообразного в твердое называется сублимацией. Так, например, двуокись углерода сублимирует при обычном атмосферном давлении. Твердая CO_2 , в просторечии называемая «сухим льдом», переходит из твердого состояния сразу в газообразное, минуя жидкую фазу. Или нафталин. Запах нафталиновых шариков можно чувствовать в воздухе, потому что нафталин превращается из твердого вещества непосредственно в газ, который и воспринимается обонянием человека. Фактически все чистые вещества, включая и чистую воду, способны к сублимации при значениях ниже давления в «тройной точке» (тройная точка – три фазы одновременно находятся в состоянии равновесия).

Однако интенсивность гидратообразования в присутствии свободной воды, безусловно, возрастает. Кроме того, поверхность раздела вода – газ является удобным центром кристаллизации для образования гидратов.

Перечисленные выше факторы способствуют усилению гидратообразования, но не являются обязательными условиями. Только три названных ранее условия обязательны для гидратообразования.

Еще одним важным аспектом гидратообразования является процесс накопления твердого вещества. Скопление гидрата необязательно происходит в том же месте, где и его образование. Гидраты могут перемещаться по трубопроводам вместе с потоком среды, особенно жидкой. Как правило, скопление гидратов приводит к возникновению технических проблем. В многофазных трубопроводах скопление гидратов создают пробки, которые могут забивать линии и вызывать повреждение оборудования.

1.3. Типы гидратов и гидратообразующие вещества

Гидраты классифицируются 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 приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительные характеристики гидратов I и II типов

	Тип I	Тип II
Количество молекул воды в одной ячейке решетки	46	136
Количество полостей в одной ячейке решетки:		
малых	2	16
больших	6	8
Теоретическая формула ячейки*		
при заполнении всех полостей	$X \times 5\frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	$X \times 5\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
молярная доля гидратообразующего вещества	0,1481	0,1500
при заполнении только больших полостей	$X \times 7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	$X \times 17 \text{H}_2\text{O}$
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, м³	$1,728 \times 10^{-27}$	$5,178 \times 10^{-27}$
Примеры гидратообразующих веществ	CH ₄ , C ₂ H ₆ , H ₂ S, CO ₂	C ₃ H ₈ , изо-C ₄ H ₁₀ , N ₂

* X – молекулы гидратообразующего вещества.

Типы полиэдрических ячеек, образующих структуру решетки в гидратах I и II типов, показаны на рис. 5.

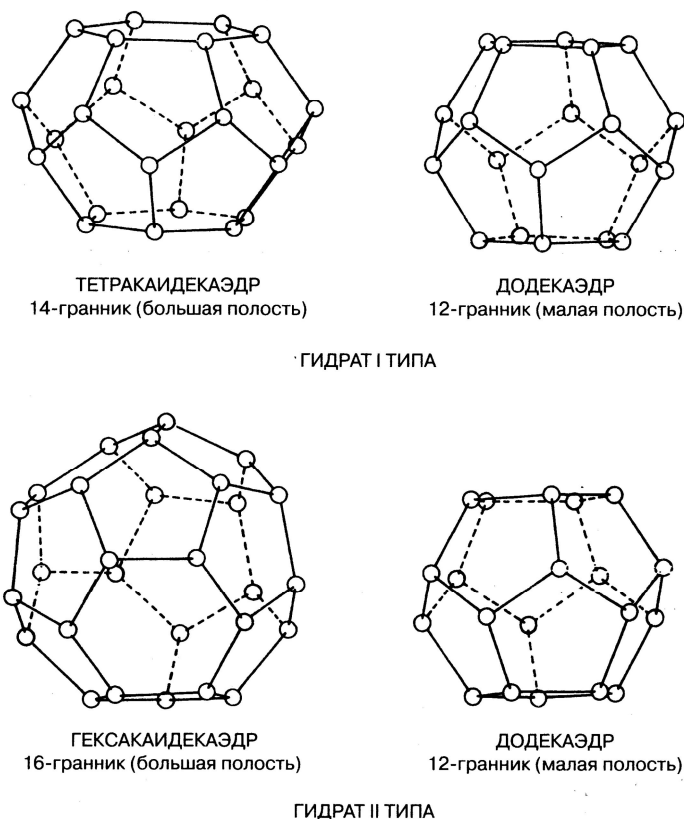


Рис. 5. Полиэдрические ячейки решетки гидратов I типа и II типа

- Гидраты I типа.** Самую простую структуру 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 тетракаидекаэдра, т. е. четырнадцатигранника, имеющего 12 пентагональных и две гексагональные грани. Додекаэдрические полости по размеру меньше тетракаидекаэдрических, поэтому первые часто называют малыми полостями, а вторые – большими полостями.

В гидратах I типа каждая ячейка решетки состоит из 46 молекул воды. Одна из причин, в силу которых долгое время не удавалось установить кристаллическую структуру гидратов, заключается в них нестехиометричности (разное количество химических элементов вступает во взаимодействие). Это означает, что для образования стабильного гидрата необязательно, чтобы все полости решетки были заняты молекулами –

гостями. Степень заполнения полостей является функцией температуры и давления.

К наиболее распространенным веществам, образующим гидраты I типа, относятся метан, этан, двуокись углерода и сероводород. В гидратах CH_4 , CO_2 и H_2S молекулы – гости могут занимать как малые, так и большие полости. Молекулы этана, в отличие от них, занимают только большие полости.

- **Гидраты II типа.** Структура гидратов II типа 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 гексакаидекаэдрических. Ячейка решетки гидрата II типа образована 136 молекулами воды. 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 же пропана и изобутана, напротив, занимают только большие полости.
- **Размеры молекул – гостей.** Зависимость между размером молекулы и типом образующегося гидрата была впервые обнаружена фон Штакельбергом. Он построил графическую схему (рис. 6) показывающую зависимость типа гидрата от величины молекулы – гостя.

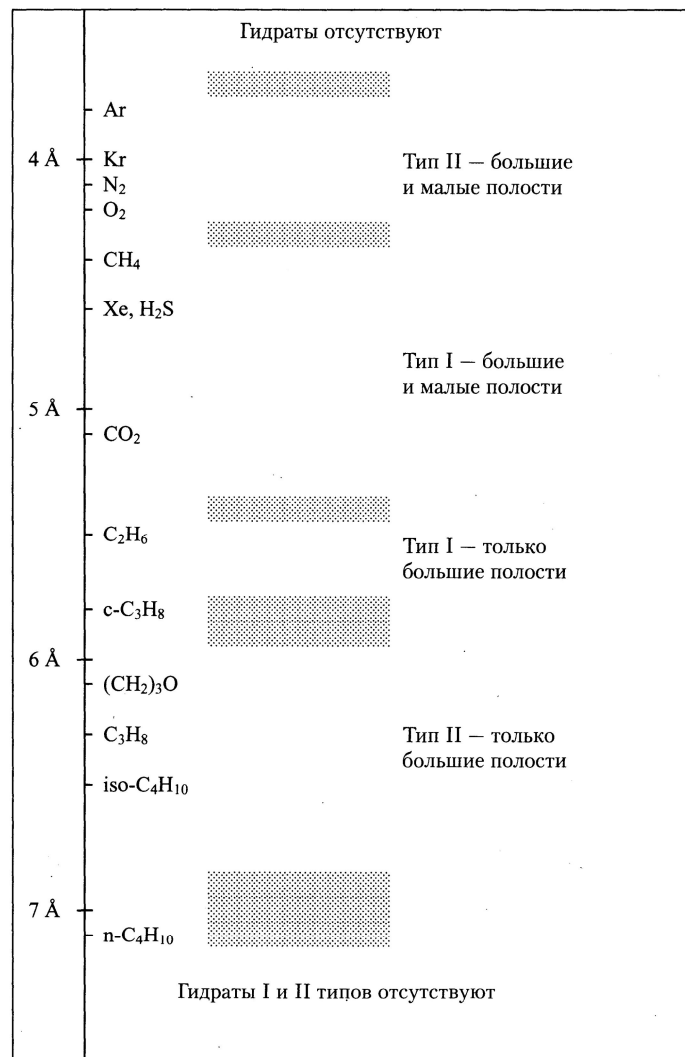


Рис. 6. Сравнительная диаграмма размеров молекул-гостей, типов гидратов и занимаемых полостей решетки для различных гидратообразователей

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 ($1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$). Считается, что стабилизация кристаллической решетки гидрата обусловлена действием ван-дер-ваальсовых сил между молекулами – гостями и молекулами – хозяевами. Кроме того, ван-дер-ваальсовы силы считаются результатом взаимодействия между электронами в соединении. В молекулах водорода и гелия содержится всего по два электрона, поэтому ван-дер-ваальсовы силы в них слабы. Это одно из объяснений, почему маленькие молекулы этих газов не образуют гидратов. Как видно из схемы молекулы диаметром менее 3,8 Å⁰ не образуют гидратов.

Первые из гидратообразующих веществ: криптон и азот. Они образуют гидраты II типа. Молекулы этих веществ достаточно малы (3,8 – 4,2 Å) и могут занимать как малые, так и большие полости решетки.

Ниже по шкале в области 4,4 – 5,4 Å входят метан, сероводород и двуокись углерода. Их молекулы достаточно малы и занимают как большие, так и малые полости решетки.

В следующей области 5,6 – 5,8 Å располагается этан. Молекулы образуют гидраты I типа, но слишком велики и могут занимать только большие полости.

Следующая группа веществ с еще более крупными молекулами (6,0 – 6,9 Å) представлена пропаном и изобутаном. Молекулы этих веществ образуют гидраты II типа, но могут занимать только большие полости.

Молекулы размером более 7 Å неспособны образовывать гидраты ни I, ни II типа. Соответственно, молекулы таких веществ, как пентан, гексан и высшие углеводороды парафинового ряда, не являются гидратообразователями.

Н-бутан сам по себе не образует гидрата, однако размеры его молекул таковы, что могут поместиться в больших полостях решетки гидратов II типа. Поэтому в присутствии другого гидратообразователя молекулы н-бутана могут занимать полости решетки носителя. Н-бутан является переходным компонентом. Другие виды углеводородных соединений (такие как этилен, ацетилен, пропилен и пропин) также могут образовывать гидраты при условии, что их молекулы не слишком велики.

Циклопропан может образовывать гидраты как I, так и II типа. Тип образующегося гидрата определяется условиями температуры и давления. Независимо от типа гидрата, молекулы циклопропана в силу своих размеров могут занимать только большие полости решетки. Это тоже переходное соединение между гидратообразователями I и II типа. Другим ограничивающим фактором являются химические свойства потенциального гидратообразующего вещества. Молекулы могут быть достаточно малы и, тем не менее, не участвовать в гидратообразовании. Газы, которые растворяются в воде (такие как хлороводород, аммиак), как правило, не образуют гидратов. Иначе говоря, гидрат не будет образовываться, если молекулы вещества препятствуют существованию водородных связей. Метанол, молекулы которого малы, не образует гидратов, потому что его молекулы связаны между собой водородными связями и, таким образом, нарушают водородные связи воды. Кроме того, метанол хорошо растворим в воде.

- **Гидраты Н типа.** Гидраты Н типа встречаются значительно реже, чем гидраты I и II типов. Для формирования гидратов этого типа требуются молекулы маленького размера, как, например, молекулы метана, и гидрообразователь типа Н. В структуре гидратов типа Н имеются полости трех видов: 1) додекаэдрические – 12-гранники, в которых каждая из граней имеет форму правильного пятиугольника; 2) неправильной додекаэдрической формы – с тремя квадратными гранями, шестью пентагональными гранями и тремя гексагональными гранями; 3) неправильной икосаэдрической формы – 20-гранники с 12 пентагональными гранями и восемью гексагональными гранями. Каждая структурная ячейка решетки состоит из трех додекаэдрических полостей (малых), двух неправильных додекаэдрических полостей (средних) и одной икосаэдрической полости (большой). Элементарная ячейка включает 34 молекулы воды. Поскольку для образования гидрата Н типа необходимы два гидратообразующих вещества, составить его теоретическую формулу достаточно сложно. Но если предположить, что маленькие молекулы Х будут заполнять только две меньшие полости, а большие молекулы Y, как известно, занимают только большие полости, теоретическая формула ячейки будет иметь вид $Y \times 5X \times 34 \text{ H}_2\text{O}$. Гидрообразователи Н типа: 2-метилбутан, 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан, 2,2,3-триметилбутан, 2,2-диметилпентан, 3,3-диметилпентан, метилциклопентан, этилциклопентан, метилциклогексан, циклогептан и циклооктан. В составе природного газа эти компоненты встречаются редко. Фактически эти вещества обычно не учитываются при анализе химического состава газа.

Азот. На рис. 7 показана кривая гидратообразования для азота.

Для сравнения показана кривая гидратообразования для метана. Для образования гидрата из азота требуется значительно более высокое давление, чем для метана.

Смеси. Если газовая смесь состоит из гидратообразующих веществ одного типа, то образующийся гидрат будет такого же типа.

Тип I + тип II. С точки зрения термодинамики будет образовываться такой тип гидрата, при котором свободная энергия системы будет наименьшей. Иными словами, в этой смеси образуется гидрат того типа, который будет термодинамически стабильным. Однако никаких строгих правил здесь нет, и каждый конкретный случай требует отдельного рас-

смотрения. Например, смесь этана и пропана. Если этана более 80 %, то образуется гидрат I типа, в остальных случаях – гидрат II типа. В смесях метана и пропана почти всегда образуется гидрат II типа. Гидрат I типа образуется только в смесях с очень высоким содержанием метана (более 99 %).

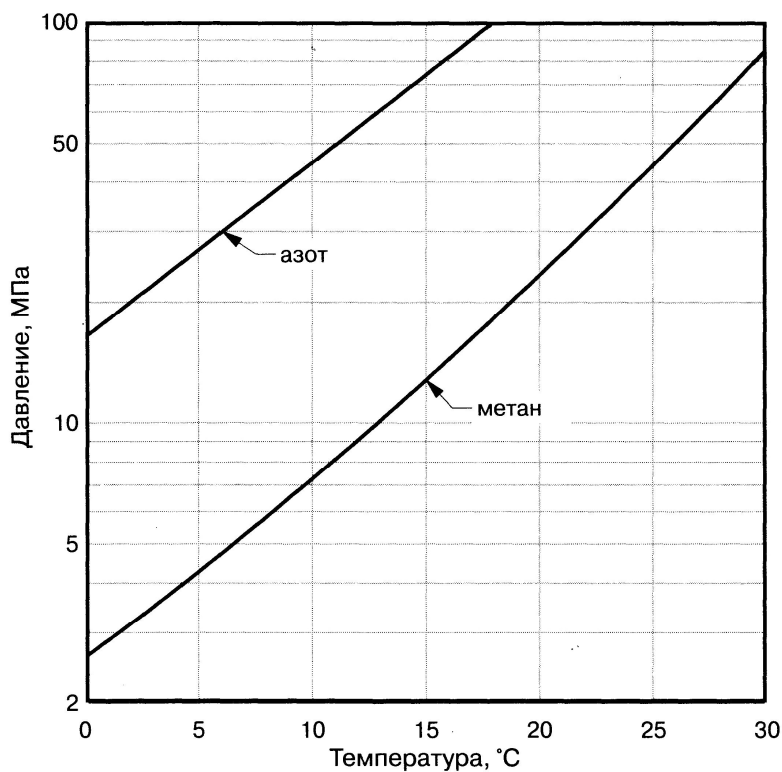


Рис. 7. Кривые гидратообразования метана и азота

1.4. Физические свойства гидратов

Характеристики физических свойств играют важную роль при проектировании технологических процессов. Это справедливо также и для процессов, в которых участвуют газовые гидраты.

Исследование свойств гидратов осложняется тем, что эти свойства зависят от 1) типа гидрата; 2) молекулы – гостя, заполняющей полость решетки; 3) степени заполнения полостей (следует помнить, что гидраты нестехиометричны).

- **Молярная масса.** Молярную массу (молекулярный вес) гидрата можно определить, исходя из его кристаллической структуры и степени заполнения полостей. Молярная масса гидрата M вычисляется по формуле:

$$M = \frac{N_W M_W + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^n Y_{ij} \nu_i M_j}{N_W + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^n Y_{ij} \nu_i}, \quad (1)$$

где N_W – количество молекул воды в одной ячейке решетки (46 в гидратах I-го типа и 136 в гидратах II-го типа),

M_W – молярная масса воды,

Y_{ij} – парциальная степень заполнения полостей i -го типа молекулами j -го компонента,

ν_i – количество полостей i -го типа,

n – число имеющихся типов полостей (в гидратах I и II типа – 2, в гидратах H – 3),

c – число компонентов, присутствующих в ячейке.

Хотя внешне формула выглядит достаточно сложной, в ней просто учитываются все присутствующие в гидрате молекулы, а затем вычисляется среднее значение, которое и является молярной массой.

Молярные массы некоторых гидратообразующих веществ указаны в табл. 3.

Таблица 2

Молярные массы некоторых гидратов при 0°C

Компонент	Тип гидрата	Степень заполнения полостей		Молярная масса, г/моль
		малых	больших	
Метан	I	0,8723	0,9730	17,74
Этан	I	0,0000	0,9864	19,39
Пропан	II	0,0000	0,9987	19,46
Изобутан	II	0,0000	0,9987	20,24
CO ₂	I	0,7295	0,9813	21,59
H ₂ S	I	0,9075	0,9707	20,87

Неудивительно, что молярные массы всех шести компонентов приблизительно одинаковы (~20 г/моль). Причина этого в том, что гидраты в основном состоят из воды (18,015 г/моль). Молярная масса гидрата является функцией температуры и давления, так как степень заполнения полостей зависит от этих параметров.

- **Плотность.** Плотность гидрата ρ можно рассчитать по формуле:

$$\rho = \frac{N_W M_W + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^n Y_{ij} v_i M_j}{N_A V_{cell}}. \quad (2)$$

где N_W – количество молекул воды в одной ячейке решетки (46 в гидратах I-го типа и 136 в гидратах II-го типа),

N_A – число Авогадро (число Авогадро, константа Авогадро — физическая константа, численно равная количеству специфицированных структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов или любых других частиц) в 1 моле вещества) ($6,023 \times 10^{23}$ молекул/моль),

M_W – молярная масса воды,

Y_{ij} – парциальная степень заполнения полостей i -го типа молекулами j -го компонента,

v_i – количество полостей i -го типа,

V_{cell} – объем одной ячейки (см. в табл. 3),

n – число имеющихся типов полостей (в гидратах I и II типа – 2, в гидратах H – 3),

c – число компонентов, присутствующих в ячейке.

Формулу можно привести к упрощенному виду для одного компонента в гидрате I или II типа:

$$\rho = \frac{N_W M_W + (Y_1 v_1 + Y_2 v_2) M_j}{N_A V_{cell}}. \quad (3)$$

Общая масса всех этих молекул, поделенная на объем одной ячейки кристаллической решетки, дает величину плотности гидрата.

В табл. 3 указаны значения плотности гидратов некоторых чистых веществ при 0 °С.

Таблица 3

Плотность некоторых газовых гидратов при 0 °С

Компонент	Тип гидрата	Плотность, г/см ³
Метан	I	0,913
Этан	I	0,967
Пропан	II	0,899
Изобутан	II	0,934
CO ₂	I	1,107
H ₂ S	I	1,046
Лед	–	0,917
Вода	–	1,000

Можно заметить, что плотность гидратов углеводородов приблизительно равна плотности льда. У гидратов двуокиси углерода и сероводорода плотность значительно больше. Фактически они тяжелее воды.

- **Энтальпия плавления.** Еще одной важной характеристикой является энтальпия плавления (иногда называемая теплотой образования). По этому показателю можно рассчитать количество теплоты, необходимое для разложения гидрата. Значения энтальпии плавления некоторых гидратов указаны в табл. 4. Для сравнения там же приводятся данные для льда.

Энтальпия плавления некоторых газовых гидратов

Компонент	Тип гидрата	Энтальпия плавления, кДж/г	Энтальпия плавления, кДж/моль
Метан	I	3,06	54,2
Этан	I	3,70	71,8
Пропан	II	6,64	129,2
Изобутан	II	6,58	133,2
Лед	—	0,333	6,01

Указанные значения соответствуют условиям образования гидрата из жидкой воды и молекул – гостей газообразного вещества. Этим объясняется тот факт, что теплота плавления гидратов значительно превышает теплоту плавления воды. В случае с чистой водой лед превращается в жидкость. При разложении гидрата образуется жидкость и газ, причем газ находится в более высоком энергетическом состоянии.

С другой стороны, значения энтальпии плавления сравнимы с энтальпией сублимации льда. Для воды она составляет 2,83 кДж/г, или 51,0 кДж/моль. По-видимому, этот процесс более схож с образованием гидрата, чем простое плавление льда.

Одним из способов оценки влияния температуры на теплоту плавления является так называемый метод Клайперона. Он заключается в применении в этом уравнении предположение, что молярные объемы жидкости и гидрата в системе ничтожно малы в сравнении с молярным объемом газа.

- **Теплоемкость.** Экспериментальные данные по теплоемкости гидратов ограничены (табл. 5).

В узком температурном интервале, допускающем возможность существования гидратов, можно с достаточной уверенностью принимать эти значения постоянными.

Теплоемкость некоторых газовых гидратов

Компонент	Тип гидрата	Теплоемкость, Дж/г×°С	Теплоемкость, Дж/моль×°С
Метан	I	2,25	40
Этан	I	2,2	43
Пропан	II	2,2	43
Изобутан	II	2,2	45
Лед	—	2,06	37,1

- **Теплопроводность.** Теплопроводность — это перенос теплоты структурными частицами вещества (молекулами, атомами, электронами) в процессе их теплового движения.

Свойства теплопроводности гидратов исследовались в ограниченных масштабах, однако было установлено, что гидраты обладают значительно меньшей теплопроводностью, чем лед. Теплопроводность льда составляет 2,2 Вт/м*К, тогда как гидраты углеводородов имеют теплопроводность в диапазоне 0,50±0,01 Вт/м*К.

- **Механические свойства.** Механические свойства гидратов в целом близки к свойствам льда. При отсутствии дополнительной информации можно с уверенностью принимать механические свойства гидрата равными соответствующим значениям для льда. Не следует считать, что гидраты представляют собой мягкую, податливую массу. Гидратные пробки могут по твердости не уступать льду. Сорвавшаяся гидратная пробка, двигаясь с большой скоростью по трубопроводу, может причинить значительные повреждения.

Объем газа в гидрате. Рассмотрим гидрат метана. При температуре 0 °С гидрат метана имеет следующие свойства: плотность – 913 кг/м³, молярная масса – 17,74 кг/кмоль, концентрация метана – 14,1мол. %, это означает, что в гидрате метана на 859 молекул воды приходится 141 молекула метана.

Используя эти данные, можно определить объем газа, содержащегося в гидрате метана. Исходя из плотности, масса 1 м³ гидрата составляет 913 кг. Если перевести это в моли, получим 913/17,74=51,45 кмоль гидрата, из которых 7,257 кмоль приходится на метан.

Чтобы рассчитать объем газа при расширении до стандартных условий, можно воспользоваться уравнением состояния идеального газа:

$$V = nRN/P = 7,257*8,314*(20+273)/101,325 = 174,5\text{м}^3 \quad (4)$$

Таким образом, в 1 м³ гидрата содержится около 175 м³ газообразного метана. Для сравнения, в 1 м³ жидкого метана (при его температуре кипения 111,7 К или – 161,5 °С) заключено 26,33 кмоль газообразного метана, что соответствует 633 м³ газа в стандартных условиях. Или, как другой пример, в 1 м³ сжатого метана при 7 МПа и 300 К (27 °С) содержится 3,15 кмоль, или 75,7 м³ газообразного метана.

Если посмотреть с другой стороны, для хранения газообразного метана объемом 25000 м³ потребуется около 150 м³ гидрата. Это сравнимо с объемом 40 м³ сжиженного метана, или 335 м³ сжатого метана.

1.5. Задания для самостоятельной работы

Основными факторами гидратообразования являются влажность газа, его состав, давление и температура в газопроводе.

Применяемые ингибиторы (метанол СН₃ОН, этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, 30% -ный раствор хлористого кальция и т. д.) процессов гидратообразования способствуют снижению температуры гидратообразования. Необходимый расход ингибитора можно вычислить по следующей формуле:

$$q = (W_1 - W_2) * C_2 / (C_1 - C_2), \quad \text{кг/1000 м}^3 \quad (5)$$

где W_1, W_2 - содержание влаги в газе до и после ввода ингибитора, кг/1000 м³ газа;

C_1, C_2 - массовая концентрация свежего и отработанного ингибитора, %.

Типовая задача 1

Задание: Рассчитать количество ингибиторов для следующих условий движения газа по газопроводу: начальное давление газа в газопроводе 0.981 МПа (10 кгс/см²) и температура +25 °С, конечное давление 0.1962 МПа (2 кгс/см²) и температура 0 °С; количество газа, транспортируемого по газопроводу, равно 900 тыс. м³/сут. Относительная плотность газа по воздуху 0.7.

Решение:

$$q = (W_1 - W_2) * C_2 / (C_1 - C_2)$$

Согласно номограмме, количество влаги в начале газопровода $W_1 = 2.2$ кг на 1000 м³ газа, количество влаги в конце газопровода $W_2 = 2.0$ кг на 1000 м³ газа. Разность $W_1 - W_2$ даст количество воды, конденсирующейся на каждые 1000 м³ газа:

$$\Delta W = W_1 - W_2 = 2.2 - 2.0 = 0.2 \text{ кг}$$

Температура начала образования гидратов определяется из графика. Для нашего случая она будет +3.5 °С. Величина понижения равновесной температуры Δt , определяется по рисунку, для раствора хлористого кальция составит:

$$\Delta t = 3.5 - 0 \text{ °С} = 3.5 \text{ °С}$$

По графику находим, что для $\Delta t = 3.5$ °С концентрация отработанного раствора хлористого кальция равна 10% масс. По уравнению определяем удельный расход 30% - ного раствора:

$$q = 0.2 * 10 / (30 - 10) = 0.2 \text{ кг на } 1000 \text{ м}^3$$

Суточный расход составит $q_{\text{сут}} = 0.2 * 900 = 180 \text{ кг}$

Определим количество ДЭГ, которое следует ввести в поток газа для предотвращения образования гидратов при условиях, рассмотренных выше.

Начальная концентрация ДЭГ $C_1 = 80\%$. Для $\Delta t = 3.5$ °С по графику определяем $C_2 = 12.5\%$ - концентрацию отработанного ДЭГ, которую надо поддерживать для указанной величины снижения температу-

ры начала образования гидратов. По уравнению определяем удельный расход гликоля:

$$q = 0.2 * 12.5 / (80 - 12.5) = 0.39 \text{ кг на } 1000 \text{ м}^3$$

Суточный расход ДЭГ составит:

$$q_{\text{сут}} = 0.39 * 900 = 35.1 \text{ кг}$$

Типовая задача 2

Задание: Рассчитать количество ингибиторов гидратообразования, подаваемых в газопровод. Условия движения газа определены давлением (P_n) и температурой газа (t_n) в начале газопровода и давлением (P_k) и температурой (t_k) в конце газопровода. Известно количество транспортируемого газа (Q) и плотность газа по воздуху, а также начальные концентрации ингибиторов (C_1).

Таблица 6

Исходные данные к типовой задаче 2

N варианта	P_n , МПа	t_n , °C	P_k , МПа	t_k , °C	$Q \cdot 10^3$, м ³ /сут	ρ	C_1 ,% метанол	C_1 ,% ДЭГ	C_1 ,% CaCl ₂
1	1,2	20	0,2	-8	850	0,8	95	-	30
2	0,6	10	0,2	-8	880	0,8	-	75	30
3	1,5	25	0,3	-2	850	0,7	95	75	-
4	1	10	0,2	-12	830	0,7	93	75	-
5	1	15	0,2	-10	920	0,7	94	80	-
6	1,2	20	0,2	-8	870	0,6	94	77	-
7	1,5	20	0,5	0	850	0,8	95	75	-
8	1	15	0,2	-10	800	0,7	-	80	30
9	1,2	20	0,2	-6	875	0,6	90	78	-
10	1	15	0,2	-10	940	0,6	93	80	-
11	1,8	25	1	5	880	0,7	95	70	-
13	0,8	20	0,2	-15	860	0,7	80	78	-
14	1	30	0,2	-2	800	0,8	-	75	30
15	1,5	15	0,6	0	850	0,7	93	70	-
16	0,98	20	0,19	-7	900	0,7	90	72	-
17	1	22	0,3	0	920	0,6	92	-	30
18	2	25	0,5	0	850	0,8	93	80	-

19	2,5	25	0,2	-10	880	0,7	95	70	-
20	3	30	0,2	-6	850	0,6	80	78	-
21	4	30	0,2	-10	830	0,6	-	75	30
22	5	30	1	5	920	0,7	93	70	-
23	7,5	30	0,2	-15	870	0,7	90	72	-
24	10	30	0,2	-2	875	0,8	92	-	30
25	1,25	15	0,6	0	940	0,7	90	78	-
26	0,8	10	0,19	-7	880	0,8	93	80	-
27	0,4	15	0,3	0	860	0,8	95	70	-
28	2	20	0,2	-8	800	0,7	80	78	-
29	2,5	30	0,2	-8	880	0,7	90	78	-
30	3	20	0,3	-2	850	0,7	93	80	-
31	4	25	0,2	-12	830	0,6	95	70	-
32	5	25	0,2	-10	850	0,8	80	78	-
33	7,5	30	0,2	-8	900	0,8	-	75	30
34	10	30	5	15	920	0,7	95	70	-
35	1,25	15	0,4	0	850	0,7	80	78	-
36	0,8	10	0,4	0	880	0,7	-	75	30
37	0,4	10	0,2	0	850	0,6	93	70	-
38	0,5	15	0,2	-10	940	0,7	90	72	-
39	1,75	20	0,6	10	880	0,8	92	-	30
40	3,75	30	1,5	15	860	0,8	93	80	-

Перевод внесистемных единиц в единицы СИ
ЕДИНИЦЫ ДАВЛЕНИЯ

1 кгс/см ²	98066,5 Па
1 ат (атмосфера техническая)	≈0,1 МПа
1 атм (атмосфера физическая)	101,325 кПа
1 мм рт.ст.	133,322 Па
1 мм вод.ст.	9,80665 Па.

ЕДИНИЦЫ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ

1 П	0,1 Па*с
-----	----------

Графические зависимости к расчету возможности образования гидратов

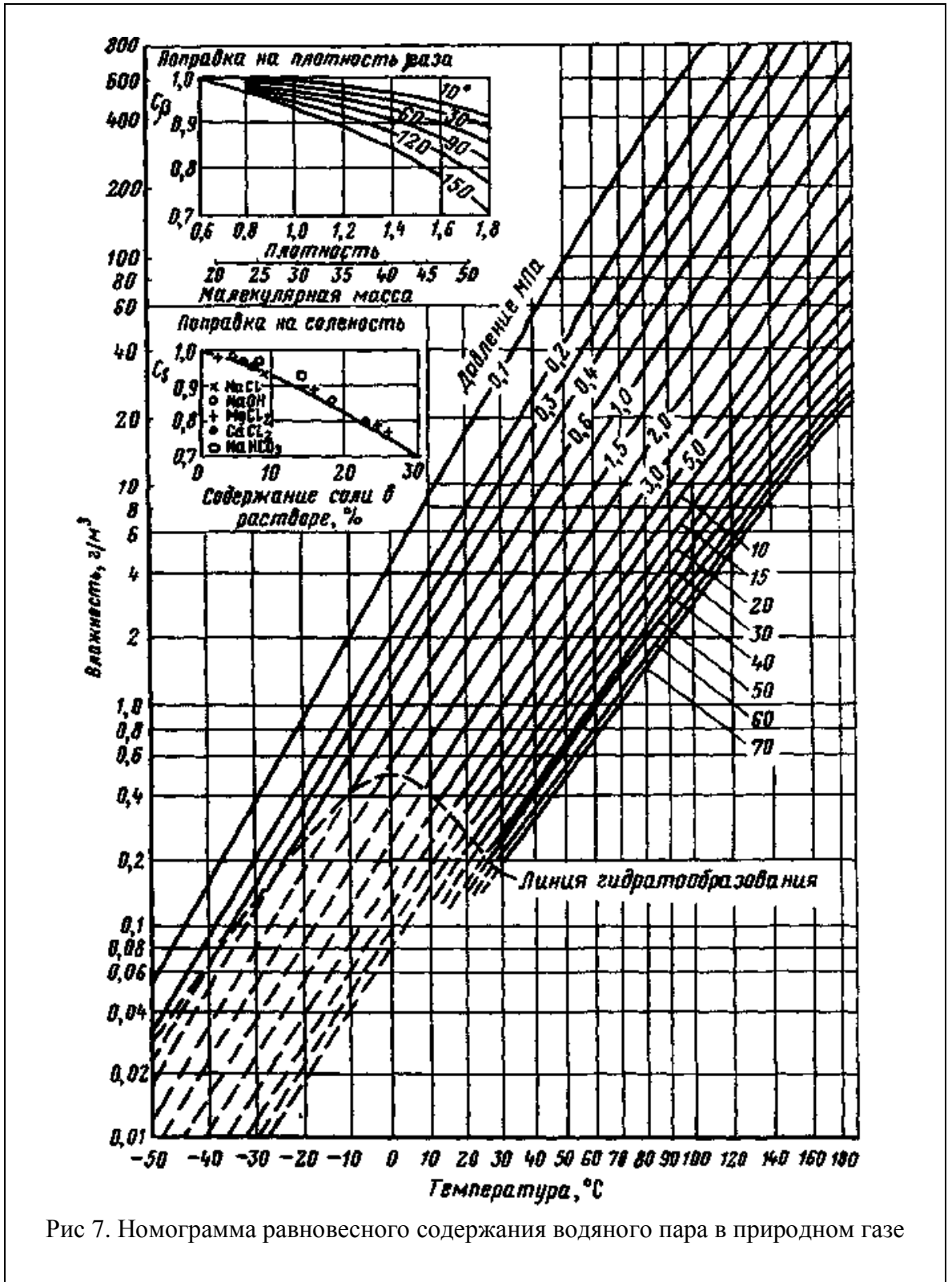


Рис 7. Номограмма равновесного содержания водяного пара в природном газе

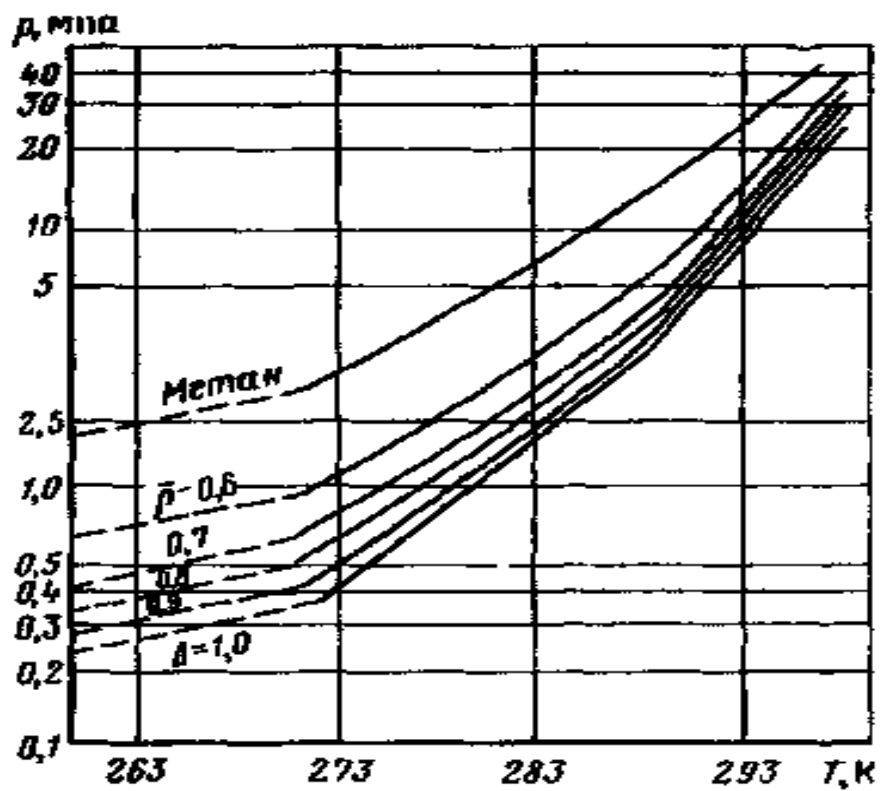


Рис.8. Зависимости для определения равновесных условий начала образования гидратов для природных газов разной относительной плотности

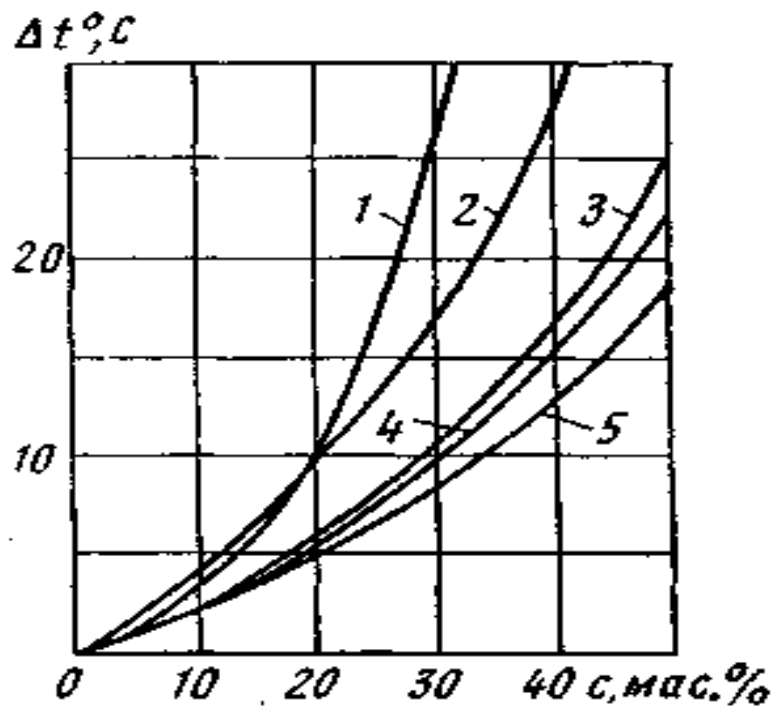


Рис. 9. Снижение температуры гидратообразования в зависимости от концентрации отработанного ингибитора:
 1 — CaCl_2 ; 2 — CH_3OH ; 3 — ТЭГ; 4 — ДЭГ; 5 — ЭГ

Учебное издание

ЧУХАРЕВА Наталья Вячеславовна

**Определение условий гидратообразования при транспорте природного газа в заданных технологических условиях эксплуатации промысловых трубопроводов.
Расчет необходимого количества ингибиторов для предотвращения загидративания**

Методические указания к выполнению практических работ по курсу «Подготовка, транспорт и хранение скважинной продукции» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 130500 «Нефтегазовое дело», специальности 130501 «Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ»

Научный редактор
кандидат технических наук,
доцент

А.В. Рудаченко

Подписано к печати 00.00.2011. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать Херох. Усл. печ. л. 000. Уч.-изд. л. 000.


Заказ XXX. Тираж XXX экз.

Томский политехнический университет
Система менеджмента качества

Томского политехнического университета сертифицирована

NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
Тел. / факс: 8(3822) 56-35-35. www.tpu.ru