

УДК 66.0

**НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ
СЕРОВОДОРОДА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ГИДРАТНЫХ ПРОБОК НА РАЗЛИЧНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЯХ****Р.Т.Мухаммадиев, А.В.Объедков**

*LUKOIL Overseas Baltic Ltd. (Dubai Branch) - West Qurna-2 Project
Dubai Properties Group Headquarters building,
TECOM, P.O. Box 500551, Dubai, UAE
alexob2007@rambler.ru*

В нефтегазовой промышленности при транспортировании газа и газоконденсата часто возникают проблемы разрушения гидратов. В статье рассматривается химизм возникновения гидратов, а также причины и явления, способствующие возникновению гидратов. На примере установки стабилизации газоконденсата представлен пример устранения гидратов в промышленных условиях способом повышения температуры входящего сырья и показано преимущество этого способа перед другими методами устранения гидратообразования. Для теоретической оценки влияния сероводорода на температуру образования гидратов была разработана расчетная модель посредством программного продукта HYSYS. Согласно вычислениям были получены фазовые диаграммы и кривые гидратообразования для каждого состава газа (в зависимости от концентрации сероводорода). По оценке влияния содержания сероводорода на образование гидратных пробок расчетная температура гидратообразования при постоянном давлении 40 бар сместилась с 16 °С до 20 °С при изменении концентрации сероводорода с 500 ppm до 5000 ppm. Результатом разработанной авторами методики является возможность проводить исследования на ранней стадии проектирования месторождений с различным содержанием сероводорода, что может позволить оптимизировать дополнительные капитальные и эксплуатационные затраты на борьбу с гидратообразованиями.

Ключевые слова: гидратные пробки в присутствии сероводорода, газоконденсат.

На газоперерабатывающих и нефтеперерабатывающих предприятиях при транспортировке газа и конденсата весьма важна проблема разрушения гидратов. Структура гидратов, являющихся твердыми соединениями, отличается от структуры кристаллических соединений (например, льда). Гидраты относятся к клатратам, т.е. соединениям, которые могут существовать в стабильном состоянии, что однако не является результатом истинного химического взаимодействия всех молекул, входящих в состав соединения.

Решетка гидрата состоит из молекул воды, промежутки между которыми заполнены молекулами другого газа. Существуют промежутки двух размеров. Одни доступны для CH_4 , C_2H_6 , H_2S , CO_2 и других молекул (до изобутана включительно), имеющих такие же размеры; н-бутан может

проникнуть в решетку гидрата только вместе с молекулами меньших размеров. Давление искажает структуру решетки, т. е. деформирует ее. Пентан и более крупные молекулы имеют склонность к разрушению решетки и обладают ингибирующим действием в отношении гидратообразования. Гидраты способны образовывать связь газ-вода с большинством молекул, которые из газа могут перейти в раствор, образующийся вследствие наличия воды в газе. Поэтому H_2S и CO_2 ускоряют образование гидратов, особенно при повышенных температурах, так как они лучше растворимы в воде, чем углеводороды. Гидраты растут подобно кристаллам и образуют пробки в прорезях тарелок и в вентиллях, если кристаллики гидрата не уносятся потоком газа. Поэтому турбулентное течение газа в промышленных установках способствует смещению условий

образования гидратов по сравнению с равновесными условиями лабораторных опытов. Углеводородные жидкости (например, конденсат) усиливают этот эффект, благодаря смывающему действию. Для предотвращения образования гидратов и разработки способов борьбы с ними необходимо знать структуру гидратов.

Существуют методы оценки типа структуры гидратов: по теплотам их образования гидратов из газа и жидкости, по молярным объемам и т. д., однако основным фактором, определяющим тип структуры гидрата, следует считать размер молекул газа, образующего гидрат [1].

Де Форкран впервые предложил косвенный метод определения состава гидратов по теплотам образования: разность теплот образования гидратов из газа и жидкой

воды H_x и гидратов из газа и льда H_a , отнесенная к молекулярной теплоте плавления льда H_3 , дает число молекул воды Π , связываемых в гидрат:

$$\Pi = \frac{H_x - H_a}{H_3}$$

Пользуясь методом Де Форкрана (с некоторыми приближениями), В.А. Хорошиловым вычислены составы гидратов природных газов с различными плотностями. Оказалось, что количество воды в гидратах газов различной плотности значительно отличается от количества связанной воды в гидратах индивидуальных газов [2]. Теплоты образования гидратов из газа и жидкой воды H_x и из газа и льда H_a , а также верхняя критическая точка разложения гидрата $T_{кр.гидр}$ и $P_{кр.гидр}$ для компонентов природного газа приведены в таблице 1.

Табл.1. Некоторые величины гидратообразования компонентов природного газа

Компонент	p, МПа	T, К при 0.1МПа	T _{кр. гидр} ,	P _{кр.гидр.} , МПа	H ₁ , кДж/моль	H ₂ , кДж/моль
Метан	2.60	244.15			60.80	18.44
Этан	0.52	257.35	287.65	3.40	62.93	26.40
Пропан	0.17	264.65	278.75	0.56	134.10	22.50
Изобутан	0.12	273.15	275.75	0.17	138.10	22.50
Углекислый газ	1.25	249.15	283.15	4.50	60.42	
Сероводород	0.10	273.50	302.65	2.30	62.05	28.74
Азот	16.01				49.61	15.92
Аргон	10.50	230.35			58.24	
Криптон	1.45	245.35				
Ксенон	0.15	269.75			69.97	

Ускоренному образованию гидратов также способствуют следующие явления:

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

потока.

- Перемешивание. При перемешивании газа в трубопроводе, технологическом оборудовании, теплообменники и т.п. интенсивность гидратообразования возрастает.

- Центры кристаллизации. Говоря простым языком, центр кристаллизации представляет собой точку, в которой имеются благоприятные условия для фазового превращения, в данном конкретном случае – образования твердой фазы из жидкой. Центрами кристаллизации для образования гидратов могут быть дефекты трубопроводов, свар-

ные швы, фасонные детали и арматура трубопроводов (например, колена, тройники, клапана) и т.д. Включения шлама, окалина, грязи и песка также являются хорошими центрами кристаллизации.

- Свободная вода. Здесь нет противоречия с другими утверждениями, приведенными в данной публикации. Наличие свободной воды не является обязательным условием для гидратообразования, 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 обязательным условием для образования гидратов.

Еще одним важным фактором гидратообразования является процесс накопления твердого вещества. Скопление гидрата необязательно в том же месте, где и происходит его образование. Гидраты могут перемещаться в трубопроводах вместе с потоком среды, особенно жидкой. Гидраты

обнаруживают тенденцию скопления на тех же участках, что и жидкости. Как правило, скопление гидратов приводит к техническим проблемам. В многофазных трубопроводах скопления гидратов создают пробки, которые могут забивать линии и вызывать повреждения оборудования.

Теплоты образования гидратов структур I и II изо льда и газа (H_a) отличаются сравнительно мало, тогда как при образовании гидратов из газа и жидкой воды молярная теплота образования для гидратов структуры I (абсолютное значение) не более 63 кДж, а для гидратов структуры II в среднем вдвое больше. Из всех компонентов природного газа сероводород дает гидраты с наивысшей температурой существования (при давлении 2.3 МПа гидрат сероводорода существует при температуре 29.5 °C). Например, в нестабильном газоконденсате Астраханского газового комплекса содержание сероводорода выше, чем на других месторождениях, поэтому проблема предупреждения образования гидратов стоит очень остро. Характеристика сырья Астраханского месторождения приведена в табл. 2.

Табл. 2. Характеристика сырья Астраханского месторождения

Показатели	Ед.изм.	Количество
Плотность	г /см ³	0.812
Содержание H ₂ S	мг/л	< 100
Молекулярный вес		155
Содержание солей	мг/л	< 5
Содержание C ₃ -C ₄ ,	% мол.	1.29
Содержание H ₂ S,	% масс.	< 0.005
Содержание серы, общ.	% , об.	1.37
Содержание серы, меркаптановой	%, об.	0.17
Содержание серы, сульфидной	%, об.	0.13

Современные распределенные информационно-управляющие системы (РИУС), включенные в контур управления технологическими процессами, располагают необходимым арсеналом программных средств для отработки результатов технологических экспериментов. Например, АСУТП I/A Series фирмы Foxboro, успешно работающая на Астраханском газоперерабатывающем заводе с 1994 года, осуществляет поддержку технологиче-

ских экспериментов посредством программных приложений, входящих в современную версию 6.2.1. [3].

В связи с возникшими проблемами технологического характера на установке по получению стабилизированного конденсата был осуществлен информационный поиск с целью решения этой проблемы. Была создана локальная база данных по характерным признакам образования и существования гидра-

тов, а также введены расчетные варианты состава нестабильного конденсата и составы стабилизированного конденсата и стабилизированного газа.

При транспортировании с установок сепарации на установку стабилизации нестабильный газовый конденсат из-за дросселирования поступает с температурой ниже 20°C (рис.1). Согласно практическим исследованиям, из всех компонентов природного газа сероводород образует гидраты с наивысшей температурой существования (при давлении 2.3МПа гидрат сероводорода существует при температуре 29.5°C). Для предупреждения образования гидратных пробок повышают температуру нестабильного газового конденсата в ёмкости (1) рециркуляцией стабильного газового конденсата насосом (2) с температурой 70°C и расходом 32 м³/час. Это приводит к повышению температуры на $2-3^{\circ}\text{C}$ в ёмкости дегазации (1) в зависимости от нагрузки, но проблему гидратообразования на клапанах (3) и (6) не разрешает. Для проверки технологических исследований на установке получения стабильного конденсата был смонтирован метанольный узел для предотвращения гидратных пробок. Подача ингибитора гидратообразования (метанола) на клапаны (3) и (6) несколько стабилизируют

работу установки получения стабильного конденсата, однако полностью причину возникновения гидратных пробок не устранило. На установке получения стабильного конденсата по-прежнему возникали аварийные ситуации из-за гидратообразования на указанных клапанах ёмкости (1), особенно при откачке подземных дренажных ёмкостей.

Для повышения температуры нестабильного конденсата в ёмкости (1) нами предложено проводить подачу горячего стабильного конденсата с температурой 250°C (рис.1).

Данная модификация позволила:

- повысить температуру нестабильного конденсата в ёмкости (1) и исключить образование гидратных пробок на клапанах (3) и (6);
- стабилизировать режим работы установки получения стабильного конденсата.
- улучшить качество стабильного конденсата за счёт сокращения использования метанола, отметим, что метанол является катализаторным ядом для установок гидроочистки и риформинга).

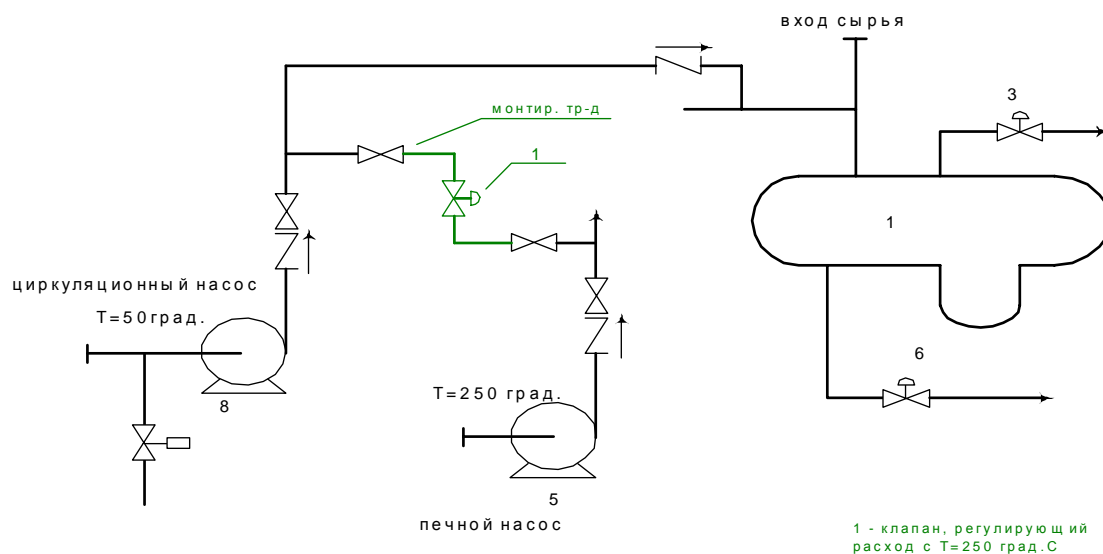


Рис. 1. Подача горячего стабильного конденсата с температурой 250°C .

Для технического решения и проверки условий образования гидратов в промышленных условиях была использована идея «функции отклика». «Функция отклика» может использоваться для расчета оптимального процесса или параметра, при заданных известных параметрах. На установке получения стабильного конденсата были проведены эксперименты, с использованием прикладных функций АСУТП I/A Series. Использовалась функция FCALC, с помощью которой была сначала расчетным путем, а затем в ходе эксперимента определена зависимость образования гидратов от температуры при условно-постоянном составе компонентов нестабильного конденсата на входе установки стабилизации.

Метод решения проблемы, примененный на установке стабилизации, пока-

зал его преимущество перед способом устранения гидратов посредством метанола. Вследствие сокращения количества используемого метанола улучшилось качество работы установок гидроочистки и риформинг [4]. Технологическая схема при аналогичных условиях может применяться как способ устранения гидратов в различных технологических процессах [5]. На установках стабилизации газового конденсата применение аналогичной модели позволяет повысить производительность установки и улучшить качество стабильного конденсата.

Устранение гидратов в промышленных условиях способом повышения температуры входящего сырья показало преимущество этого способа перед другими методами устранения гидратообразований.

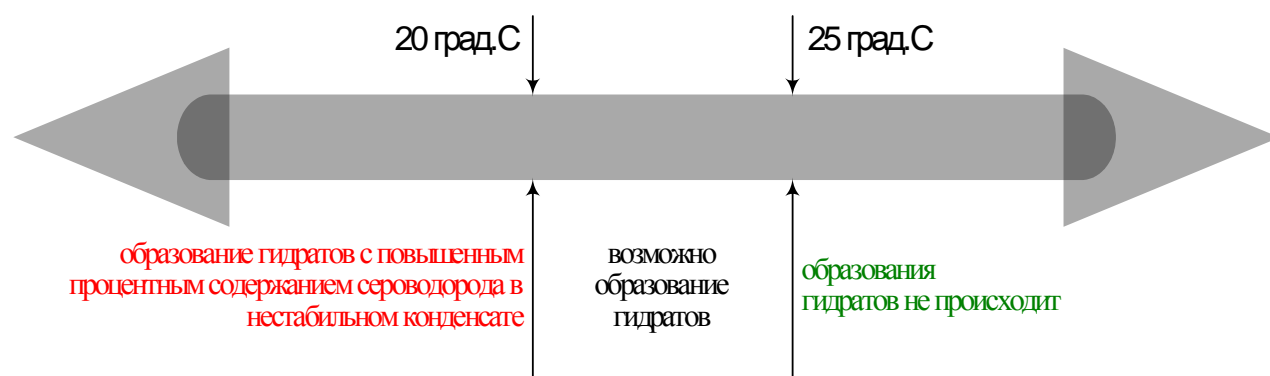


Рис. 2. Температурные условия образования гидратов.

Теоретические расчеты, проведенные посредством специальных функций и приложений, входящих в ИУС I/A Series были подтверждены на практике. При температуре ниже 20°C происходит образование гидратов с повышенным содержанием сероводорода в нестабильном конденсате, при 20-25°C возможно образование гидратов, при температуре выше 25°C образования гидратов не происходит (рис.2).

На рис. 3. представлена зависимость производительности установки стабилизации газоконденсата от времени до и после

внедрения схемы извлечения стабильного конденсата без образования гидратов. Показана неустойчивая работа установки по проектной схеме, периодическое снижение расхода газоконденсата в результате гидратообразования на клапанах с последующим подавлением образования гидратов посредством добавок метанола (кривая 1). Кривая 2 демонстрирует извлечение стабильного конденсата без образования гидратов при устойчивой работе установки стабилизации газоконденсата без применения метанола.

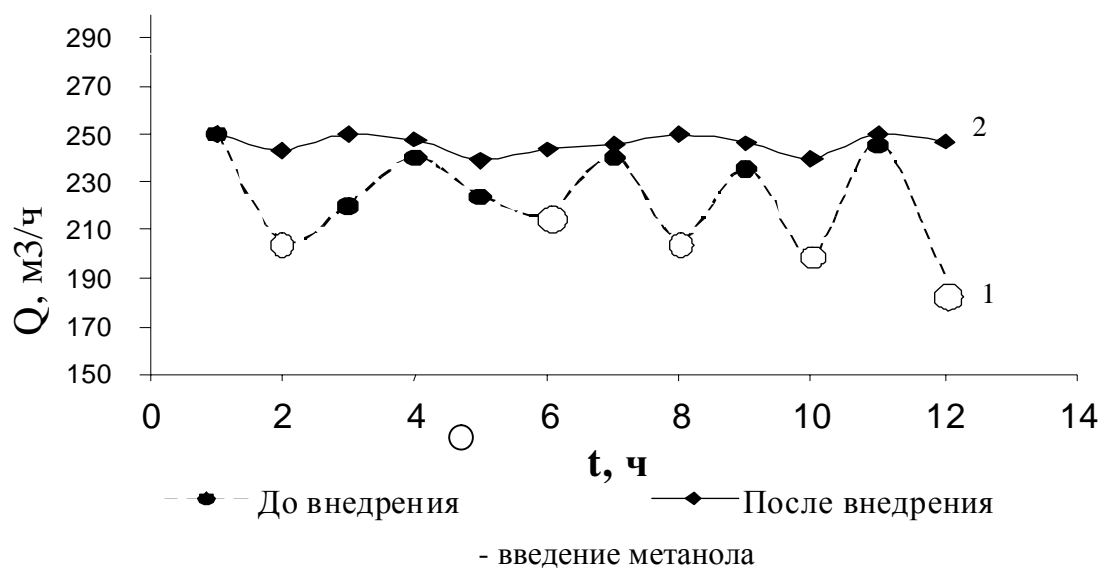


Рис. 3. Зависимость производительности установки стабилизации газоконденсата от времени до (1) и после внедрения схемы извлечения стабильного конденсата без образования гидратов (2).

Для теоретической оценки влияния сероводорода на температуру образования гидратов была разработана расчетная модель посредством программного продукта HYSYS. Для концептуальной оценки был взят состав газа с месторождения Мишриф (Ирак), промоделировано 5 вариантов с

разным содержанием сероводорода при фиксированной концентрации водной фазы (4700ppm). Состав газа Мишриф (месторождение Западная Курна-2, Ирак) с разным содержанием сероводорода приведен в табл. 3.

Табл. 3. Состав газа Мишриф (месторождение Западная Курна-2, Ирак) с разным содержанием сероводорода.

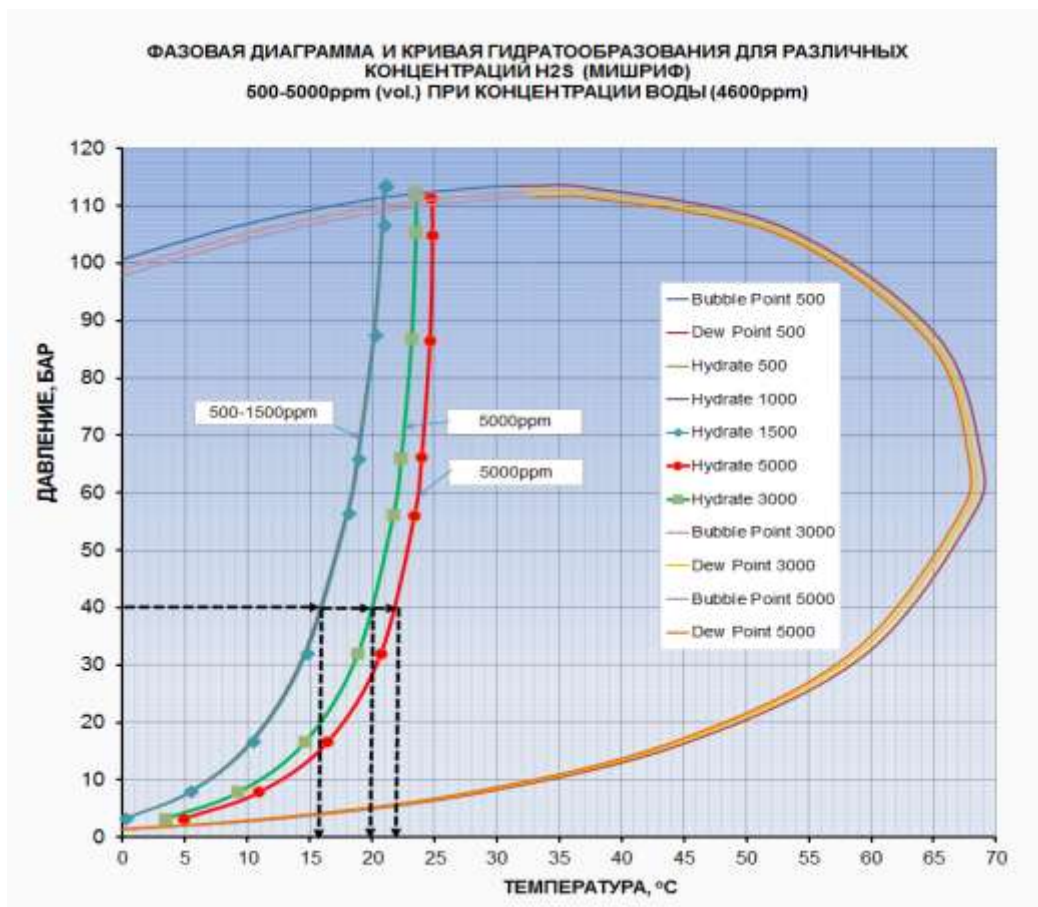
Компонент	Состав газа Мишриф (нормализованный)				
	500ppm H ₂ S	1000ppm H ₂ S	1500ppm H ₂ S	3000ppm H ₂ S	5000ppm H ₂ S
	мол. доля	мол. доля	мол. доля	мол. доля	мол. доля
N ₂	0.0051	0.0050	0.0050	0.0049	0.0048
H ₂ S	0.0005	0.0010	0.0015	0.0300	0.0500
CO ₂	0.0231	0.0231	0.0230	0.0224	0.0219
nC ₁	0.5830	0.5827	0.5824	0.5658	0.5541
nC ₂	0.1662	0.1661	0.1660	0.1613	0.1579
nC ₃	0.1087	0.1086	0.1086	0.1055	0.1033
iC ₄	0.0157	0.0157	0.0157	0.0152	0.0149
nC ₄	0.0475	0.0475	0.0475	0.0461	0.0452
iC ₅	0.0162	0.0162	0.0162	0.0157	0.0154
nC ₅	0.0173	0.0173	0.0173	0.0168	0.0164
C ₆	0.0106	0.0105	0.0105	0.0102	0.0100
C ₇₊	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014
H ₂ O	0.0049	0.0049	0.0049	0.0047	0.0046
Total	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

Данные, полученные в результате вычислений, объединены в диаграмму и представлены на рис.4. в виде кривых гидратообразования для каждого состава газа.

По полученным результатам можно сделать общий вывод, что температура гидратообразования смещается в зону справа при увеличении концентрации сероводорода в газе с 500 до 5000ppm (vol.). В данном расчете, температура гидрато-

разования при давлении 40 бар смеси с 16 до 22 °С при изменении концентрации сероводорода с 500 до 5000 ppm.

Влияние сероводорода на температуру гидратообразования должно быть внимательно исследовано на стадии проектирования, т.к это может привести к дополнительным капитальным и эксплуатационным затратам на борьбу с гидратами.



ЛИТЕРАТУРА

1. Кемпбелл Джон М. «Очистка и переработка природных газов». М.: «Недра». 1977. 349с.
Кемпбелл Джон М. «Осристка и переработка природнжлр газов». М.: «Недра». 1977. 349с.
2. Бухгалтер Э.Б. «Метанол и его использование в газовой промышленности» М: «Недра». 1986. 238с.
3. Бухгалтер Э.Б. «Метанол и его использование в пазовой промшырленности». М: «Недра». 1986. 238с.
3. Современная версия 6.2.1. – приложения программ. Fox Draw and Fox View компания Foxboro, September 1996.
Современнауа версиуа 6.2.1. – приложения программ. Fox Draw and Fox View компания Foxboro, September 1996.

4. Мухаммадиев Р.Т., Арабов М.Ш., Жагфаров Ф.Г., Лapidус А.Л., Использование информационных технологий для оптимизации температуры газового конденсата Астраханского месторождения с целью предупреждения образований гидратных пробок. //Технологии нефти и газа. 2004. № 4.
Мухаммадиев Р.Т., Арабов М.Ш., Жагфаров Ф.Г., Лapidус А.Л., Использование информационных технологий для оптимизации температуры газового конденсата Астраханского месторождения с целью предупреждения образований гидратных пробок. //Технологии нефти и газа. 2004. № 4.
5. Патент на полезную модель №2010101074/22 от 14.01.2010. «Система получения стабильного конденсата без образования гидратов». Мухаммадиев Р.Т., Арабов М.Ш., Солодкий А.В.
Патент на полезную модель №2010101074/22 от 14.01.2010. «Система получения стабильного конденсата без образования гидратов». Мухаммадиев Р.Т., Арабов М.Ш., Солодкий А.В.

MÜXTƏLİF YATAQLARDA HİDRAT TIXACLARIN ƏMƏLƏ GƏLMƏSİNDƏ HİDROGEN SULFİDİN MİQDARININ TƏSİRİNİN ELMİ-TEKNİKİ QIYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ

R.T.Muhammadiyev, F.V.Obyedkov

Neft-qaz sənayesində qazın və qaz-kondensatın ötürülməsində çox vaxt hidratların dağılması problemi yaranır. Məqalədə hidratların yaranma mexanizmi və səbəbləri araşdırılıb. Qaz kondensatının stabilləşdirmə qurqusu misalında daxil olan xammalın temperaturunun artırılması yolu ilə sənaye şəraitində hidratların aradan qaldırılma usulunun üstünlükləri göstərilib. Hidratların əmələgəlmə temperaturuna hidrogen sulfidın təsirinin nəzəri qiymətləndirməsi üçün hesablama modeli işlənilib hazırlanıb. Hesablamalara əsasən hidrogen sulfidın konsentrasiyası 40 bar təzyiqdə 500 ppm-dən 5000 ppm-ə qədər dəyişdikdə hidratların əmələgəlmə temperaturu 16°C-dan 20°C qədər yüksəlir. Bu metodika yataqların layihələndirməsinin ilkin mərhələsində tədqiqatların aparılmasına və hidrogen sulfidın miqdarından asılı olaraq hidrat əmələgəlmə ilə mübarizəyə ayrılan əsaslı və istismar xərclərini optimallaşdırmağa imkan verir.

Açar sözlər: hidrat tıxacları, qaz-kondensat.

SCIENTIFIC & TECHNICAL ASSESSMENT OF THE IMPACT OF HYDROGEN SULFIDE CONTENT ON THE FORMATION OF HYDRATE PLUGS ON VARIOUS FIELDS

R.T.Muhamadiyev, A.B.Obyedkov

Hydrate destruction problems are frequently emergent in oil-gas industry during the transportation of gas and gas-condensate. The article examines chemism of hydrate emergence, as well as reasons to foster this emergence. As exemplified by the gas-condensate stabilization device, one can see removal of hydrates under industrial conditions by means of raising temperature of incoming raw material and advantage of this method over other ones of hydrate formation. To give a theoretical assessment of hydrogen sulfide impact on temperature of hydrate formation, specialists have been successful in working out a model of a program product HYSYS. Calculations made it possible to obtain phase diagrams and curves of hydrate-formation per each gas content depending upon concentration of hydrogen sulfide. According to hydrogen sulfide content effect on formation of hydrate plugs, a specified temperature of hydrate formation at constant pressure of 40 bars changed from 16 °C to 20 °C in terms of hydrogen sulfide concentration changes from 500 ppm to 5000 ppm. Authors' methods made it possible to conduct research at an earlier stage of deposits projecting with various hydrogen sulfide content which, in turn, enables researchers to optimize additional capital and operation expenditure to oppose hydrate formations.

Keywords: hydrate plugs in the presence of hydrogen sulfide, gas-condensate.

Поступила в редакцию 28.02.2014.