ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПРИРОДНЬК ГАЗОВ И ГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА им. И.М.ГУБКИНА

ИСТОМИН ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОГИДРАТНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ДОБЫЧИ ГАЗА

02.00.04

физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени доктора химических наук

Научный консультант

Д■т.н., проф.: Коротаев Ю.П.

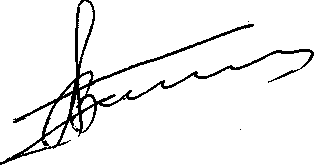
Президиум ВАК России

(решение от " *Щ\_ " /£* 19<££г., № *Ц^Ж)*

присудил ученую степень ДОКТОгА. *]\*

*1* *X и и\* и ч s\_ ее\*/я?*

Діачальнкк управления ВАК Реет:1"::  
Москва .\_1999г *jl\**



**2**

**СОДЕРЖАНИЕ**

**Введение**

**1. Термодинамика многокомпонентных** газовых **смесей** 11

1. Модификация кубических уравнений состояния многокомпонентных газовых смесей 12
2. Показатели политропических процессов 27
3. Некоторые выводы и перспективы применения развиваемого подхода к термодинамике реального газа 58

2. **Термодинамика газовых гидратов** 61  
2.1 Основные направления физико-химических исследований газовых  
гидратов 62

1. Рациональное представление экспериментальных данных по фазовым 85 равновесиям газовых гидратов
2. Энтальпийные характеристики газовых гидратов и гидратные числа 94
3. Экспериментальное исследование влияния метанола высоких концентраций на условия гидратообразования многокомпонентньж газовых смесей 99
4. Метастабильные состояния газовых гидратов 111
5. Термодинамические модели газогидратной фазы 125

**3. Равновесия углеводородных систем с конденсированными  
водными фазами** 145

1. Классификация фазовых равновесий и методика их расчета 145
2. Двухфазные равновесия «многокомпонентный газовый раствор - водная фаза (вода, переохлажденная вода, лед, газовые гидраты)» 153
3. Двухфазное равновесие «многокомпонентный раствор газа в воде -газовые гидраты» 161
4. Трехфазные равновесия газовых гидратов 167
5. Точки росы газа по водным фазам 169

**з**

**4. Термодинамические корреляции** для **расчета фазовых равновесий** 190

1. Корреляции для описания равновесий VIH и VLH 191
2. Корреляции по расчету влияния третьего компонента на условия образования гидратов 197
3. Корреляции по растворимости конденсированных фаз в сжатых газах 211
4. Корреляция теплоемкости газовых гидратов 215

**5. Совершенствование методики расчета расхода ингибиторов  
гидратообразования и разработка энерго-ресурсосберегающих  
технологических процессов добычи газа** 219

1. Балансная схема расчета расхода многокомпонентных ингибиторов гидратообразования 220
2. Методический подход к разработке энерго- и ресурсосберегающих технологий в добыче газа 230

**Основные выводы по диссертационной работе 240**

**Литература** 242

**Приложение 1 267**

**Приложение 2**

**F 275**

**Справка и протокол 281**

**4**

**ВВЕДЕНИЕ**

Настоящая работа посвящена развитию термодинамических методов расчета углеводородных систем с гидратообразованием для оптимизации технологии применения ингибиторов гидратообразования^ в системах добычи газа. При этом основное внимание уделяется еще недостаточно исследованным вопросам -фазовому поведению углеводородных систем при наличии неуглеводородных и полярных компонент (воды, метанола, гликолей) с учетом возможности выделения твердой фазы - газовых гидратов. На основе разработанных методов расчета рассматриваются прикладные вопросы - уточнение методики расчета расхода ингибиторов гидратообразования в системах добычи газа и разработка энерго­ресурсосберегающих технологий.

**Актуальность темы исследования**

Необходимость дальнейшего развития термодинамических методов расчета применительно к задачам добычи газа обусловлена рядом факторов, связанных с перспективами освоения нетрадиционных источников углеводородного сырья, с разработкой новых энерго-ресурсосберегающих технологий добычи газа в осложненных условиях, а также с постоянно повышающимися экологическими требованиями к технологическим процессам.

В России на предупреждение гидратообразования в промысловых системах газодобычи ежегодно затрачивается более 10 млн. долларов. Разработка новых энерго-ресурсосберегающих технологий позволяет сократить эксплуатационные затраты на предупреждение гидратообразования в системах добычи газа, особенно в арктических районах. Значительный интерес представляют перспективные газодинамические технологии в низкотемпературных процессах газоразделения, для разработки и обоснования которых требуется описание кинетики нуклеации в метастабильной области вблизи границы термодинамической устойчивости газовой фазы. При освоении ресурсов плотных низкопроницаемых коллекторов существенное значение приобретает термодинамика призабойной зоны скважины.

*1В* связи с тем, что смысл применяемого в нефтегазодобыче термина «ингибитор гидратообразования» не соответствует термину «ингибитор» в физико-химической литературе, в приложении 1 даны некоторые терминологические комментарии и представлена классификация ингибиторов гидратообразования и гидратоотложения.

5

Перспективы освоения газогидратных залежей выдвигают на первый план анализ фазовых равновесий газовых гидратов в природных условиях с точки зрения формирования залежей и их сохранения как в морских условиях, так и в зонах распространения многолетнемерзлых пород. Газогидратный процесс представляет определенный интерес в разнообразных технологиях промышленного назначения (фракционирование, опреснение, холодильные и пищевые технологии). Актуальность развиваемого направления определяется:

• Необходимостью сокращения эксплуатационных затрат на предупреждение  
гидратообразования в системах добычи газа и нефти, особенно в арктических  
районах.

• Целесообразностью разработки новых энерго-сберегающих технологий сбора и промысловой обработки газа, удовлетворяющих повышенным экологическим требованиям.

* Перспективами использования природных газовых гидратов как энергетического источника в XXI веке и возможное влияние газогидратов на глобальные природные процессы (потепление климата).
* разработки газогидратных технологий, основанных на физико-химических особенностях гидратообразующих систем.

Следовательно, разработка уточненных методов описания фазовых равновесий флюидальных систем с гидратообразованием в природных и техногенных условиях представляет актуальную задачу, имеющую научное и прикладное значение.

**Цель работы** - совершенствование термодинамических методов расчета газогидратных равновесий для обоснования и оптимизации энерго­ресурсосберегающих технологических процессов в добыче природного газа.

**Основные направления и задачи исследования**

*В термодинамике газовых смесей:*

• построение уравнений состояния относительно простой структуры,  
описьшающих достаточно точно летучести компонентов газовой смеси и

6

энтальпийные характеристики (при умеренных давлениях) и обладающих повышенными экстраполяционными возможностями в метастабильной области,

• разработка теории обобщенных показателей политропических процессов для  
природных флюидальных систем.

*В термодинамике газовых гидратов:*

* уточнение моделей газогидратной фазы и «настройка» соответствующих параметров термодинамических моделей с целью описания двухфазных и трехфазных равновесий газовых гидратов,
* уточнение влияния концентрированных растворов ингибиторов гидратообразования на условия образования гидратов из многокомпонентных газовых смесей,
* анализ метастабильных состояний газовых гидратов.

*В области практических приложений:*

• применение термодинамических методов с целью оптимизации существующих и  
анализа путей разработки новых технологических процессов добычи  
углеводородного сырья в условиях Крайнего Севера.

**Научная новизна**

1. Предложен вариант уточнения уравнения состояния многокомпонентной газовой фазы, в котором особое внимание уделяется корректности описания вторых вириальных коэффициентов.
2. Введены в рассмотрение новые классы показателей политропических процессов (в том числе, обобщенные показатели адиабаты, мало меняющиеся на изоэнтропах).
3. Предложена новая параметризация термодинамической модели газовых гидратов, пригодная для описания двухфазных и трехфазных равновесий. Рассмотрена схема термодинамического моделирования двухфазного равновесия «водный раствор природного газа - газовые гидраты». Разработана уточненная методика расчета влагосодержания газа при равновесии с различными конденсированными средами (водой, переохлажденной водой, водным раствором ингибитора гидратообразования, льдом и газовыми гидратами кубических структур).

4. Дан анализ взаимосвязей «точек росы газа по водным фазам» и составлены  
таблицы влагосодержания метана и природных газов в термодинамическом

**7**

равновесии с переохлажденной водой, льдом и гидратами при температурах ниже 273 К.

1. Представлена совокупность простых термодинамических корреляций для расчета равновесий углеводородных газов с водными фазами и газовыми гидратами.
2. Дан анализ эффектов самоконсервации и принудительной консервации газовых гидратов, находящихся в метастабильном термодинамическом состоянии (эти эффекты трактуются как существенный перегрев газогидратной фазы, защищенной от поверхностного «плавления» термодинамически стабильной оболочкой).
3. Предложена уточненная методика расчета расхода ингибиторов гидратообразования, включающая термодинамический (равновесный и неравновесный) и гидрогазодинамический аспекты.
4. На основе выявленных физико-химических особенностей фазового поведения углеводородных смесей с полярными компонентами разработаны энерго­ресурсосберегающие технологии обработки природного газа, в которых предупреждегние гидратообразования осуществляется оптимальным образом. Оптимизация технологических процессов осуществляется посредством рециркуляции технологических потоков газа, ингибиторов гидратообразования и абсорбентов.

**Практическая значимость работы**

1. Результаты работы обобщены в 5-ти утвержденных методических рекомендациях и инструкциях, которые используются при технологическом проектировании новых систем сбора и промысловой подготовки газа и модернизациях действующих установок.
2. Технологические процессы, защищенные патентами и авторскими свидетельствами, внедрены на ряде установок подготовки газа газодобывающего предприятия «Уренгойгазпром» со значительным экономическим эффектом.
3. Проведенный анализ взаимосвязей точек росы газа по водным фазам является теоретической базой для разработки нового поколения влагомеров, принципиально позволяющих фиксировать какая именно фаза конденсируется на охлаждаемой поверхности датчика прибора.

8

1. Ряд предложенных корреляций и соотношений представляют общетермодинамический интерес. Корреляции для расчета расхода ингибиторов гидратообразования, а также методический подход к разработке энергосберегающих технологий в настоящее время применяются в учебном процессе (на кафедре разработки и эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений РГУ и НГ, г. Москва).
2. Обобщенные показатели политропических процессов и совокупность приближенных термодинамических соотношений для процессов и квазиодномерных течений реального газа могут быть использованы в учебных курсах физической химии.

**На защиту выносятся**

1. Методический подход к разработке уравнений состояния газовых смесей кубического типа, с целью обеспечения повьппенной точности описания летучестей компонентов газовой смеси и энтальпийньгх характеристик газовой фазы в области термобарических параметров, характерных для условий промысловой обработки газа.
2. Новые определения обобщенных показателей адиабаты простой термодинамической системы, практически постоянных вдоль изоэнтроп в широкой области термобарических параметров. Совокупность точных и приближенных термодинамических соотношений для канонических и обобщенных показателей адиабаты реального газа, позволяющих представить термодинамику потока реального газа в полной аналогии с известными соотношениями для идеального газа.
3. Усовершенствованная методика описания двухфазных равновесий «природньш газ-конденсированная водная фаза» (вода, переохлажденная вода, лед, водные растворы ингибиторов гидратообразования и осушителей), основанная на раздельном моделировании каждой термодинамической фазы и включающая новые параметризации термодинамических моделей газовой и газогидратной фаз. Расчеты двухфазных равновесий для углеводородных газовых смесей, позволившие проанализировать понятие точки «росы» газа по водным конденсированным фазам и газовым гидратам.

9

1. Совокупность корреляций (эмпирических зависимостей, имеющих определенную термодинамическую основу) для инженерных методик расчета фазовых равновесий газовых гидратов, влагосодержания газа и растворимости конденсированных фаз в сжатом газе, теплоемкости газовых гидратов.
2. Разработка методики расчета расхода летучих и многокомпонентных ингибиторов гидратообразования.
3. Физико-химический подход к разработке энерго- и ресурсосберегающих технологий промысловой обработки природного газа, основанный на анализе фазовых равновесий и идеологии рециркуляции потоков газа, ингибиторов гидратооборазования и осушителей в технологических схемах обработки природного газа.

**Апробация работы.** Работа докладывалась на 14 Международных, Всесоюзных и Всероссийских конференциях, в том числе: на 3-ем Международном семинаре по соединениям включения (Новосибирск, 1989 г.), на 1-ой Всесоюзной конференции по нетрадиционным источникам углеводородов (Ленинград, 1988 г.), на Международной конференции по физико-химии льдов (Саппоро, 1991 г., Япония), на школе-семинаре по структурам льдов и газовых гидратов (Отару, 1991 г., Япония), на Международной конференции по полярным технологиям (Сан-Франциско, 1992 г., США), на 19-ом Мировом Газовом Конгрессе (Милан, 1994 г., Италия), на Международной конференции по льдам в Солнечной системе (Тулуза, 1995 г., Франция), на 2-й Международной конференции по газовым гидратам (Тулуза, 1996 г., Франция), на 1-ой Международной конференции по нетрадиционным источникам углеводородов (г.Санкт-Петербург, 1997 г.), на Российском семинаре «Газовые гидраты в экосистеме Земли» (г.Новосибирск, 1997 г.), на 20-том Мировом Газовом Конгрессе (Копенгаген, 1997г., Нидерланды).

Работа в разные годы обсуждалась на семинарах ВНИИГаза, РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, Грозненского нефтяного института им. М.Д.Миллионщикова, Института неорганической химии СО РАН, Пекинского нефтяного института (Пекин, 1992 г., КНР), Хоккайдского национального исследовательского института (Саппоро, Япония, 1996-1998 г.г., Япония), Геологической службы Японии (г.

**10**

Цукуба, 1996г.), Японской Нефтяной Корпорации (Токио, 1996 г., Япония), Колорадской горной школы (Голден, 1992 г., США).

Диссертант благодарит за помощь и внимание своего научного консультанта по технологическим проблемам добычи газа заслуженного деятеля науки и техники РФ, профессора Коротаева Юрия Павловича.

Выражаю признательность академику РАН Кузнецову Ф.А., чл.-корр. РАН Гриценко А.И., проф. Басниеву К.С., проф. Степанову Н.Ф., проф. Зотову Г.А., д.г.-м.н. Скоробогатову В.А., д.г.-м.н. Соловьеву Н.Н., д.г.-м.н. Захарову Е.В., д.т.н. Бекирову Т.М., проф. Дядину Ю.А., д.ф.-м.н. Белослудову В.Р., д.х.н. Белеванцеву В.И., д.х.н. Богатыреву В.Л., проф. Ступину Д.Ю., к.г.-м.н. Чувилину Е.М., к.т.н. Бурмистрову А.Г., к.т.н. Скире И.Л., к.т.н. Петрову В.Н., Капустину Ю.А. за постоянную поддержку, помощь и полезные советы.

Диссертант благодарит научных коллег из ВНИИГаза, Уренгойгазпрома, Института неорганической химии СО РАН, РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина за обсуждение и анализ различных аспектов работы. Особо признателен моим соавторам последних лет К.Г.-М.Н. Якушеву B.C., Квону В.Г., к.т.н. Кулькову А.Н., Ставицкому В.А., Ефимову Ю.Н. и Грипишину Д.Н. С теплотой вспоминаю одного из лидеров газогидратной проблемы в 70-80 годах академика РАН Николая Васильевича Черского, по инициативе которого бьша подготовлена к изданию наша монография "Газовые гидраты в природных условиях".

**Основные выводы по диссертационной работе**

1. Разработан методический подход, позволяющий улучшить описание летучестей компонентов газовой фазы для природных углеводородных систем, содержащих влагу и технологические примеси, посредством введения в структуру уравнения состояния зависимостей для вторых вириальных коэффициентов. Возможности подхода проиллюстрированы на примере модификации кубического уравнения состояния типа Редлиха-Квонга.
2. Наряду с традиционными показателями адиабаты *к, є,* рекомендован третий показатель *8.* С использованием трех показателей представлена совокупность соотношений термодинамики потока реального газа в полной аналогии с известными соотношениями для идеального газа. Проанализирован характер поведения показателей адиабаты вдоль изоэнтроп и даны определения обобщенных показателей адиабаты. Рассмотрены также показатели политропических процессов, в частности, показатели изоэнтальпийного и изоэнергетического процессов.
3. Проведены экспериментальные исследования фазовых равновесий в системе «трехкомпонентная газовая смесь метан-этан-пропан» - концентрированные водные растворы метанола - газовые гидраты» в области термодинамических параметров, характерных для низкотемпературных процессов обработки природных газов. Обнаружено образование метастабильных форм газовых гидратов.
4. Исследованы возможности длительного существования газовых гидратов в метастабильном термодинамическом состоянии за счет покрытия поверхности газовых гидратов термодинамически стабильными фазами. Отмечены прикладные аспекты этих эффектов.
5. Разработаны уточненные соотношения термодинамики газовых гидратов. Особое внимание уделено расчету энтальпийных характеристик. Рассмотрены пути совершенствования термодинамического описания газогидратной фазы как твердого клатратного раствора. Дана новая параметризация модели многокомпонентного клатратного раствора Ван-дер-Ваальса-Баррера,

241

предназначенная для описания двухфазных и трехфазных равновесий газовых гидратов.

1. Разработаны методы расчета фазовых равновесий углеводородных систем с водными фазами, основанные на раздельном моделировании каждой из сосуществующих фаз. Проведены расчеты по предложенным моделям и алгоритмам и выполнен термодинамический анализ понятия температуры «точки росы» газа по водным фазам (воде, льду, водометанольному раствору) и газовым гидратам.
2. Представлена совокупность термодинамических корреляций, позволяющих оперативно проводить расчеты фазовых равновесий углеводородных систем с водными фазами и газовыми гидратами. Усовершенствована методика расчета расхода ингибиторов гидратообразования.
3. Разработаны и внедрены новые технологические процессы, основанные на рециркуляции технологических потоков в системах промысловой подготовки природного газа.

242

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Истомин В.А., Квон В.Г. Кубическое уравнение состояния для описания газовой  
фазы применительно к условиям промысловой обработки природного газа //  
Актуальные проблемы освоения газовых месторождений Крайнего Севера: Сб.  
науч.тр. -М., 1995. - С. 146-179.

1. Истомин В.А. Уравнение состояния многокомпонентной газовой смеси для условий промысловой обработки и магистрального транспорта природного газа // Современные проблемы трубопроводного транспорта газа: Сб. науч.тр. - М., 1998. - С. 428-440.
2. Истомин В.А. Показатели изоэнтропы реального газа: определения и основные соотношения // Журн. физ. хим. - 1997. - Т. 1, № 6. - С. 998-1003.
3. Истомин В.А. Показатели изоэнтропы реального газа: особенности их применения в термогазодинамике // Журн. физ. хим. - 1998. - Т. 72, № 3. - С. 212-218.
4. Истомин В.А. Обобщенные показатели изоэнтропы реального газа // Теплофиз. вые. темп. - 1998. - Т. 36, № 5. - С. 732-739.
5. Истомин В.А, Грипишин Д.Н. Расчеты новых показателей адиабаты для метана // Природный газ в качестве моторного топлива. Подготовка, переработка и использование газа. - №3-4. - 1998. - С. 24-40.
6. Истомин В.А. Анализ новых определений показателей политропы и пути их практического использования // Современные проблемы трубопроводного транспорта газа: Сб. науч.тр. - М., 1998. - С. 456-464.
7. Баталии О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. - М.: Недра, 1992. - 272 с.
8. Гуревич Г.Р., Брусиловский А.И. Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств газоконденсатных смесей. - М.: Недра, 1984. - 264 с.

Ю.Степанова Г.С.Фазовые превращения в месторождениях нефти и газа. - М.:

Недра, 1983. - 192 с. 11. Прикладная химическая термодинамика. Модели и расчеты /Под ред. Т.Барри. -

М.:Мир, 1988.- 281с.

243

12. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. The Properties of Gases and Liquids - fouth

edition. - N.-Y.: McGraw-Hill Inc., 1987. - 741 p. ІЗ.Мейсон Э., Стерлинг Т. Вириальное уравнение состояния. - М.: Мир, 1971. -

286 с.

1. Dymond J.H., Smith Е.В. The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures. -Oxford: Clarenden Press, 1980. - 518 p.