



Е.П. Запорожец, Н.А. Шостак

ГИДРАТЫ



Е.П. Запорожец, Н.А. Шостак

ГИДРАТЫ

**Краснодар
2014**

УДК 548.562+622.323
ББК 22.37+33.36
3-33

3-33 **Запорожец, Евгений Петрович.**

Гидраты : монография / Е.П. Запорожец, Н.А. Шостак. – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2014. – 460 с.

ISBN 978-5-91718-355-8

В монографии представлен в кратком виде обзор и анализ более тысячи научно-исследовательских и патентных работ по гидратам за период с 1780 по 2015 гг. Представлены основные физико-химические свойства гидратов. Освещены теоретические и экспериментальные аспекты процессов образования, роста и диссоциации гидратов. Разработаны физико-математические модели адсорбционно-энергетического образования гидратов и их диссоциации с учетом метастабильных состояний (эффекты консервации и самоконсервации). Разработанные модели позволяют рассчитывать основные параметры гидратов, а именно: плотность, молярную массу, энергию образования (диссоциации) гидрата в системах газ – жидкая вода и газ – лед, энергию адсорбции газа и воды в гидрат, количество молей гидрата, количество молей газа и воды в гидрате, скорость роста гидрата, скорость и время диссоциации гидрата в зависимости от подводимой к нему тепловой мощности, а также определить наличие эффектов консервации и самоконсервации диссоциирующего гидрата. Описаны примеры применения гидратов в различных технологиях. Приведены разработанные авторами перспективные технологии добычи газа из природных гидратов.

ББК 22.37+33.36
УДК 548.562+622.323

ISBN 978-5-91718-355-8

© Е.П. Запорожец, Н.А. Шостак., 2014

Содержание

Введение	7
Глава 1.	
Влажность углеводородных газов и растворимость воды в жидких углеводородах	11
1.1. Влажность углеводородных газов	11
1.2. Растворимость воды в жидких углеводородах и углеводородных газов в воде	22
Глава 2.	
Общие сведения о газовых гидратах	27
2.1. Структуры газовых гидратов	27
2.2. Условия образования и диссоциации гидратов	32
2.2.1. Термобарические условия образования гидратов	35
2.2.1.1. Фазовые состояния индивидуальных углеводородов	35
2.2.1.2. Фазовые состояния смесей углеводородов	40
2.2.1.3. Особенности образования гидратов в жидких углеводородах	52
2.2.1.4. Аналитические методы определения параметров фазового равновесия гидратов индивидуальных газов ...	53
2.2.1.5. Аналитические методы определения параметров фазового равновесия гидратов из смесей газов	57
2.2.2. Устойчивость гидратов	59
2.3. Физико-химические параметры гидратов	61
2.3.1. Состав гидратов	61
2.3.2. Плотность гидратов	67
2.3.3. Диэлектрические свойства	71
2.3.4. Механические свойства	73
2.3.5. Теплофизические свойства	76
2.3.5.1. Теплота образования (диссоциации) гидратов	76
2.3.5.2. Теплоемкость гидратов	82
2.3.5.3. Теплопроводность и температуропроводность гидратов	84
2.4. Морфология газовых кристаллогидратов	86
2.4.1. Формы газовых гидратов	86
2.4.2. Типы кристаллов гидратов	88
2.4.3. Механизмы роста кристаллов гидратов	91
2.4.4. Рост гидратов из центров кристаллизации	93
2.4.5. Цвет микрокристаллов гидратов	96
Глава 3.	
Аспекты кинетики образования гидратов	98
3.1. Образование ядер кристаллизации газовых гидратов	99
3.1.1. Общие сведения о метастабильных состояниях веществ и нуклеации	100
3.1.2. Нуклеация газовых гидратов	104

3.1.3. Особенности нуклеации гидратов на межфазных поверхностях	110
3.1.4. Нуклеация газовых гидратов в водно-спиртовых растворах	112
3.1.5. Индукционный период	113
3.2. Рост гидратов	118
3.2.1. Основные физические модели	120
3.2.2. Основные факторы, влияющие на скорость роста гидратов	122
3.2.2.1. Термобарические условия	123
3.2.2.2. Растворы и активаторы	129
3.2.2.3. Перемешивание	141
3.2.2.4. Теплопередача	142
3.2.2.5. Физические поля	143
3.2.3. Некоторые теоретические аспекты роста гидратов	144
3.2.3.1. Образование и рост гидратов в воде из пузырька газа ..	144
3.2.3.2. Образование и рост гидратной пленки на поверхности воды	146
3.2.3.3. Объемно-диффузионный рост кристаллов на плоской гидратной пленке	148
3.2.3.4. Образование и скорость роста гидратов в условиях перемешивания контактирующих фаз	151
3.2.3.5. Влияние массообмена на образование и скорость роста гидратов	153
Глава 4.	
Аспекты диссоциации гидратов	158
4.1. Эффекты консервации и самоконсервации гидратов	158
4.2. Особенности диссоциации гидратов при $T > 270\text{ K}$	163
4.3. Диссоциация гидратов газов при $T < 270\text{ K}$	170
4.4. Поверхностное разложение гидратов	173
4.5. Особенности диссоциации гидратов с ПАВ	180
Глава 5.	
Адсорбционно-энергетическая модель образования и диссоциации гидратов	183
5.1. Модель образования гидратов	183
5.2. Модель диссоциации гидратов	188
Глава 6.	
Ингибиторы гидратообразования и антигидратные реагенты	192
6.1. Общие сведения об ингибиторах гидратообразования и антигидратных реагентах	192
6.2. Основные ингибиторы гидратообразования	195
6.2.1. Гликоли	195
6.2.2. Метиловый спирт	224
6.2.3. Определение основных параметров гидратообразования в присутствии гликолей и метилового спирта	229

6.3. Комплексные термодинамические ингибиторы	236
6.3.1. Антигидратные составы на базе растворов электролитов ...	236
6.3.2. Ингибиторы гидратообразования на основе гликолей	240
6.3.3. Антигидратные реагенты на базе метанола и других спиртов	240
6.4. Кинетические ингибиторы гидратообразования	245
6.5. Ингибиторы гидратоотложения	249

Глава 7.

Образование техногенных гидратов, методы их предупреждения и ликвидация	252
7.1. Образование техногенных гидратов	252
7.1.1. Гидратообразование при строительстве скважин	253
7.1.1.1. Гидратообразование при строительстве скважин на суше	253
7.1.1.2. Гидратообразование при строительстве скважин на море	255
7.1.2. Гидратообразование в призабойной зоне пласта	256
7.1.3. Гидратообразование в стволах скважин при их эксплуатации	258
7.1.4. Образование гидратов в системах сбора, подготовки и транспортировки природных и нефтяных газов	261
7.2. Предупреждение гидратообразования	266
7.2.1. Предупреждение гидратообразования в пластах и скважинах	267
7.2.1.1. Поддержание безгидратных режимов работы скважины	267
7.2.1.2. Предупреждение отложений гидратов на стенках скважин	267
7.2.1.3. Подача ингибитора на забой скважины	267
7.2.2. Предупреждение гидратообразования в промысловых системах	269
7.2.2.1. Безингибиторные методы предупреждения гидратообразования в промысловых системах	269
7.2.2.2. Применение ингибиторов для предупреждения гидратообразования в промысловых системах	275
7.2.3. Методы идентификации образования и отложения гидратов в промысловых системах	278
7.2.4. Примеры техники и технологий ввода в поток газа ингибитора	287
7.2.5. Системы распределения и автоматического регулирования расхода ингибиторов	295
7.2.6. Промысловая практика	306
7.2.6.1. Особенности применения метанола для предупреждения гидратообразования в системах промыслового сбора газа сеноманской залежи Ямбургского ГКМ (Ямало-Ненецкий АО)	306

7.2.6.2. Восточно-Уренгойское ГКМ (Ямало-Ненецкий АО)	310
7.2.6.3. Гидратообразование на южных месторождениях России	312
7.3. Ликвидация гидратных отложений	315
7.3.1. Ввод реагентов, используемых при ликвидации гидратных пробок	315
7.3.2. Снижение давления для ликвидации гидратотложений	316
7.3.3. Ликвидация гидратных пробок в трубопроводах природных и сжиженных газов методом подогрева	317
7.3.4. Использование теплоносителя	318
7.3.5. Малораспространенные методы ликвидации гидратных отложений	318
7.3.6. Ликвидация совместных отложений гидратов, асфальтенов, смол и парафинов	323

Глава 8.

Природные гидраты и технологии их разработки	326
8.1. Общие сведения о природных гидратах	326
8.1.1. Географическое расположение месторождений гидратов ...	327
8.1.2. Запасы гидратного газа	335
8.1.3. Классификация скоплений природных гидратов	337
8.1.4. Образование газогидратных скоплений	340
8.1.4.1. Общие сведения	340
8.1.4.2. Образование газогидратных скоплений в акваториях	343
8.1.4.3. Образование газогидратных скоплений на суше	346
8.2. Гидратосодержащие породы и их свойства	350
8.2.1. Общие сведения	350
8.2.2. Свойства гидратосодержащих пород	353
8.2.2.1. Фильтрационные	353
8.2.2.2. Механические	354
8.2.2.3. Теплофизические	354
8.2.2.4. Электрофизические	354
8.2.2.5. Акустические	355
8.3. Осложнения, связанные с природными гидратами	355
8.4. Способы разработки газогидратных залежей	360
8.4.1. Основные принципы разработки газогидратных залежей	360
8.4.2. Депрессионные методы	362
8.4.3. Тепловые методы	363
8.4.4. Химические методы	364
8.4.5. Комбинированные технологии	365

Глава 9.

Примеры применения гидратов	382
--	------------

Литература	388
-------------------------	------------