УДК 532.546

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ СОЗДАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ НЕСТАБИЛЬНОСТИ ГИДРАТНОЙ ФАЗЫ ДЛЯ БОРЬБЫ С ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕМ В ТРУБОПРОВОДАХ

Мусакаев Н.Г.[1], Уразов Р.Р.[2]

[1]*Тюменский филиал Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Тюмень, Россия*
[2]*Филиал Уфимского государственного авиационного технического университета Ишимбай, Россия*

Работа выполнена при финансовом содействии Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (Грант НШ-834.2013.1).

АННОТАЦИЯ

С учетом существующей математической модели течения углеводородного газа в горизонтальном канале проведено численное исследование методов создания термодинамической нестабильности гидратной фазы для борьбы с гидратообразованием в трубопроводах. В работе записаны соотношения для расчета интенсивности отложения газового гидрата в двух режимах, а именно: теплового баланса и «дефицита» воды. Обозначены условия, способствующие образованию отложений твердой фазы на внутренних стенках трубопровода при течении влажного углеводородного газа. При изучении метода борьбы с газогидратными отложениями, основанного на удалении воды из газового потока, выписано неравенство, позволяющее определить верхнюю границу влагосодержания на входе в трубопровод, при котором образование твердых отложений на внутренних стенках канала не происходит. Расчетами показано, что нанесение теплоизоляционного материала на внешнюю поверхность трубопровода позволяет снизить интенсивность образования газовых гидратов или полностью исключить это негативное явление. Выполнен численный анализ способа снижения значения равновесной температуры образования гидратов путем перехода к более низким давлениям перекачки. Расчетным путем установлено, что при снижении давления протекает интенсивное разложение газогидратной пробки по всей ее длине, т.е. данный способ борьбы с отложениями твердой фазы позволяет достичь необходимых результатов. В работе показана эффективность использования ингибитора (метанола) как средства борьбы с уже образовавшейся газогидратной пробкой при незначительной ее толщине. При существенном сужении проходного сечения канала подача метанола в поток уже не препятствует полному перекрытию канала отложениями газовых гидратов.

ВВЕДЕНИЕ

При добыче и транспорте углеводородного газа могут возникнуть условия, способствующие образованию и отложению газовых гидратов на стенках труб и оборудования [1]. Эти условия, способствующие образованию гидратов при течении природного газа, необходимо определить и, соответственно, не допускать их возникновения. Это имеет большое значение, так как гидраты способны создавать ряд проблем, включая полное блокирование трубопроводов и поверхностного оборудования.

Среди условий, которые способствуют образованию газовых гидратов на стенках трубопровода при течении природного газа, рядом исследователей выделяются следующие: во-первых, наличие свободной воды и молекул газа (в диапазоне от метана до бутана); во-вторых, падение температуры ниже температуры образования гидратов для соответствующих значений давле-

© Мусакаев Н.Г., Уразов Р.Р.

ния и состава газа; в-третьих, высокие рабочие давления, которые способствуют повышению температуры образования гидратов [2, 3].

Анализ возможных осложнений при эксплуатации трубопровода из-за отложений твердой фазы на внутренних стенках, разработка различных мероприятий по предотвращению этих отложений должны опираться на математические модели, учитывающие совместное проявление различных процессов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Влажный природный газ с заданным компонентным составом транспортируется в горизонтальном канале, на внутренних стенках которого образуются газовые гидраты [4]. Гидраты могут образовывать на внутренних стенках трубы радиально-симметричный слой отложений толщиной δ; $a = a_0 - \delta$. Так как транспорт газа может сопровождаться отложением газового гидрата на внутренних стенках трубопровода, то a является функциями пространственной координаты и времени.

При теоретическом моделировании двухфазных потоков за основу примем следующие допущения: скорость течения газа гораздо меньше скорости звука; течение квазиустановившиеся; скорости газовой и жидкой фаз равны; значения давления и температуры потока принимаются средними по сечению трубы; температура для каждого сечения канала одинакова для обеих фаз (газа и жидкости); фазовый переход «газ-гидрат» рассматривается в рамках постановки задачи Стефана; трубопровод ориентирован строго горизонтально, влиянием силы тяжести пренебрегается; радиус кривизны твердого слоя гидрата вдоль оси трубы достаточно большой, поэтому теплопроводностью в твердом слое в осевом направлении можно пренебречь; тепловое сопротивление стенки трубы мало; кондуктивным переносом тепла в газе по сравнению с конвективным можно пренебречь; давление и температура на входе в трубопровод постоянны; физические свойства газа и гидрата постоянны; теплообмен с окружающей средой происходит по закону Ньютона.

В данной работе при теоретическом исследовании течения природного газа в горизонтальном трубопроводе используется математическая модель из статьи [4], в которой с учетом сделанных допущений на основе методов и уравнений механики многофазных сред получена система обыкновенных дифференциальных уравнений, которая описывает гидродинамические и тепломассообменные процессы в трубопроводе при наличии образования или разложения газовых гидратов на стенках канала.

Согласно современным представлениям, интенсивность образования гидратных отложений в основном лимитируется условиями теплового баланса между слоем гидратных отложений и потоком углеводородных смесей в трубопроводах, а также окружающей трубопровод породой [1, 2, 4]. Если к поверхности твердой фазы гидратообразователи (газ и вода) поступают в достаточном количестве, то интенсивность образования газового гидрата ограничивается лишь интенсивностью теплоотвода от поверхности фазовых переходов. В этом случае полагается, что температура поверхности фазовых переходов T_σ (которая является одновременно температурой внутренней стенки трубопровода на участке, где откладывается газогидрат) изотермична и равна равновесной температуре гидратообразования $T_s(p)$, соответствующей значению давления газа. Интенсивность отложения газогидрата j_h можно определить из условия теплового баланса на поверхности газогидратного слоя:

$$L_h j_h = q_{\sigma G} - q_{g\sigma},$$

где L_h – удельная теплота фазового перехода при гидратообразовании, q_{sG} и q_{gs} – интенсивности теплопередачи от внутренней поверхности слоя газового гидрата в окружающий трубопровод грунт и от газового потока к стенке трубопровода, соответственно.

Однако, такое предположение справедливо лишь для трубопроводов, транспортирующих газ с большим влагосодержанием (доля воды составляет несколько процентов), т.к. из-за образования твердых отложений происходит обеднение потока влагой, и вследствие этого, начиная с некоторого сечения трубопровода, его склероз может происходить при недостатке влаги. В этом случае реализуется режим, который в дальнейшем назовем режим «дефицита» воды [5].

Полагается, что интенсивность отложения газогидрата полностью лимитируется процессом поступления влаги на поверхность газогидратного слоя. При этом температура поверхности T_σ должна удовлетворять условию существования газового гидрата $T_\sigma \leq T_s(p)$, соответствующего давлению p в потоке. Для задания интенсивности насыщения влагой поверхности газогидрата дополнительно примем, что ее концентрация в

газовой фазе вблизи поверхности твердой фазы равна нулю. В соответствии с этим внутренняя поверхность газового гидрата будет являться адсорбирующей поверхностью, на которой поступающая влага мгновенно переходит в состав газового гидрата. Тогда, используя известные соотношения для теплопереноса и аналогию процессов теплопередачи и диффузии в турбулентном потоке, для интенсивности поступления влаги j_w к поверхности газогидрата можно записать [5]

$$j_w = \frac{1}{2a} D\rho_g k_w \mathrm{Sh} \qquad \left(j_h = j_w/(1-k_{gh})\right).$$

Здесь $\mathrm{Sh} = 0{,}021\ \mathrm{Re}^{0,8}\ \mathrm{Pr}^{0,43}$ – число Шервуда, $\mathrm{Pr} = \mathrm{n} / D$ – диффузионное число Прандтля, D и n – коэффициенты диффузии и кинематической вязкости, r_g – плотность газа в трубопроводе, k_{gh} – массовая концентрация гидратообразующего газа в составе газогидрата, k_w – массовая концентрация воды, содержащейся в потоке.

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ БОРЬБЫ С ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕМ В ТРУБАХ

Для образования газового гидрата необходимо, во-первых, наличие природного газа, содержащего воду в жидком состоянии, а, во-вторых, достаточно низкая температура и достаточно высокое давление газа. Поэтому для образования твердых отложений на внутренней стенке трубопровода необходимо, чтобы ее температура T_σ была ниже точки росы для влаги, содержащейся в газе. При заданном составе газа равновесная температура T_s совместного сосуществования твердого газогидрата, газа и воды является функцией давления p. Если выполняется условие $T_\sigma \le T_s(p)$, то на внутренней поверхности трубопровода будет происходить отложение газового гидрата.

Таким образом, при устранении какого-либо из приведенных выше условий (наличие свободной воды и температура внутренней поверхности трубопровода становится меньше равновесной температуры гидратообразования) можно добиться такого режима эксплуатации трубопровода, при котором не будут происходить отложений гидратов в трубопроводах. В этой связи, распространенным методом борьбы с газогидратными отложениями является искусственное создание термодинамической нестабильности гидратной фазы [3, 6]. Оно осуществляется:

– изменением состава или удалением одного из компонентов гидрата;

– поддержанием температуры потока T выше температуры образования гидрата T_s при неизменном давлении;

– снижением давления в трубопроводе ниже уровня стабильности гидрата при неизменной температуре;

– закачкой ингибитора для уменьшения стабильности гидрата при неизменном давлении и температуре.

На основе математической модели течения влажного природного газа в горизонтальном канале проведем численное исследование методов создания термодинамической нестабильности гидратной фазы. В расчетах приняты следующие значения параметров: длина участка трубопровода $L = 10$ км, внутренний радиус $a_0 = 0{,}11$ м, внешний радиус $a_1 = 0{,}121$ м (для случая, когда теплоизоляция отсутствует, $a_2 = a_1$), температура грунта $T_G = 279$ К (6 ^{0}C), массовый расход газа $m_g = 59$ т/сут = 0,683 кг/с, влагосодержание $k_{w0} = 3\cdot10^{-3}$. На входе трубопровода значения давления и температуры задавались постоянными: $p_0 = 3{,}2$ МПа, $T_0 = 323$ К (50 ^{0}C). Для подаваемого из скважины в трубопровод после сепарации газа использованы следующие значения: удельная теплоемкость $c_g = 2170$ Дж/(кг·К), коэффициент динамической вязкости $\mu_g = 9{,}75\cdot10^{-6}$ кг/(м·с), приведенная газовая постоянная $R_g = 489{,}6$ Дж/(кг·К), коэффициент теплопроводности $\mathrm{l}_g = 0{,}0375$ Вт/(м·К). Эмпирические коэффициенты: $p_{s0} = 3{,}2$ МПа, $T_{s0} = 282$ К, $T_{h*} = 8{,}28$; для чистого метана эти коэффициенты соответственно равны: $p_{s0} = 3{,}2$ МПа, $T_{s0} = 275$ К, $T_{h*} = 8{,}1$. Другие значения параметров приняты следующие: глубина заложения трубопровода 1 м, коэффициент теплопроводности гидрата $\mathrm{l}_h = 0{,}5$ Вт/(м·К), плотность $\mathrm{r}_h = 930$ кг/м^3, коэффициент теплопроводности стенок трубы $\mathrm{l}_1 = 58{,}2$ Вт/(м·К), $k_{gh} = 0{,}14$; теплота гидратообразования $L_h = 5{,}1\cdot10^5$ Дж/кг, коэффициент теплопроводности грунта $\mathrm{l}_G = 1{,}8$ Вт/(м·К), приведенная газовая постоянная для водяного пара $R_v = 461{,}26$ Дж/(кг·К), теплота перехода в пар $L_w = 2{,}47\cdot10^6$ Дж/кг, эмпирические коэффициенты $p_{w*} = 2{,}1\cdot10^{11}$ и $T_{w*} = 5368$. Для заданного состава газа в трубопроводе значение равновесной температуры гидратообразования составляет $T_s(p) = 282$ К (9 ^{0}C) и менее.

Осушка газа. Наилучшую защиту от гидратообразования обеспечивает удаление воды из газового потока (осушка природного газа). Работы многих исследователей показали, что в газе, осу-

шенном до точки росы, гидратообразование не может стать помехой для транспортировки газа, т.к. водяные пары практически отсутствуют. Для исключения условия, связанного с содержанием жидких капелек в газе, достаточно обеспечить на входе в трубопровод степень сухости газа, удовлетворяющую неравенству [4]:

$$k_{v0} < k_{v\min}, \quad k_{v\min} = \frac{p_{w*} Z_g R_g}{p_0 Z_v R_v} \exp\left(-\frac{T_{w*}}{T_{\min}}\right).$$

Здесь Z_g и Z_v – коэффициент сжимаемости углеводородного газа и водяного пара, соответственно, $T_{\min}$ – минимальная температура газа в трубопроводе, для ее значения в большинстве случаев можно принять температуру T_G окружающего трубопровод грунта.

Как показывают проведенные по этой формуле расчеты, если влагосодержание при принятых в работе параметрах удовлетворяет условию $k_{v\min} < 0{,}0003$, то точка росы на всем протяжении трубопровода не наступает и поэтому образование газогидратных отложений на внутренних стенках канала не происходит.

Теплоизоляция труб. Одним из широко используемых способов поддержания температуры потока выше температуры образования гидрата при неизменном давлении является использование теплоизолированных труб. Также эксплуатация теплоизоляционных труб значительно увеличивает время задержки протаивания мерзлого грунта, что благоприятным образом влияет на устойчивость трубопроводов.

На рис. 1 представлено распределение температуры газового потока по длине трубопровода при наличии теплоизоляции на внешней поверхности канала. При отсутствии теплоизоляции (кривая 1) за счет тепловых потерь на начальном участке трубопровода (длиной порядка двух километров) происходит практически полное остывание газа до температуры гидратообразования. Использование же теплоизолированных труб позволяет существенно улучшить температурный режим в трубопроводе (кривые 2 и 3). Расчеты показывают, что для рассматриваемого трубопровода использование утеплителя (например, пенополиуретана) с коэффициентом теплопроводности 0,024 Вт/(м·К) и толщиной 5 см полностью исключает образование газового гидрата на всем протяжении трубопровода (кривая 4).

С учетом вышесказанного, можно сказать, что применение теплоизоляции позволяет снизить интенсивность гидратообразования или полностью исключить это явление.

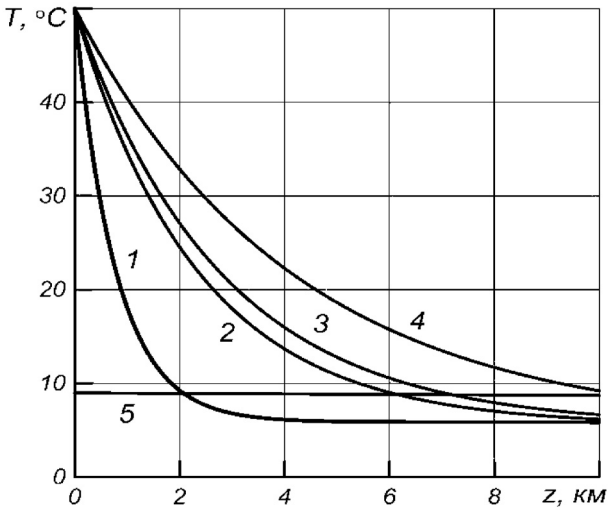

Рис.1 Профили температуры газового потока при наличии теплоизоляции трубопровода. Кривая 1 – отсутствие теплоизоляционного слоя на внешней поверхности трубопровода. Кривые 2, 3 и 4 соответствуют коэффициенту теплопроводности утеплителя λ_2 = 0,05 (минеральная вата), 0,04 (пенополистирол) и 0,024 Вт/(м·К) (пенополиуретан); 5 – температура гидратообразования, толщина теплоизоляционного слоя 5 см.

Снижение давления. Одним из распространенных способов борьбы с газогидратными отложениями является снижение значения равновесной температуры гидратообразования T_s путем перехода к более низким давлениям перекачки. Этот метод снижения давления дает положительный эффект при ликвидации гидратной пробки, образовавшейся при плюсовых температурах. Для устранения пробок, образовавшихся в местах, где температура грунта ниже 0^0C, этот метод непригоден, так как при разложении гидратов вода переходит в лед и возникает ледяная пробка.

При переходе к меньшим давлениям перекачки новое значение давления необходимо подобрать таким образом, чтобы равновесная температура гидратообразования была ниже соответствующего ей значения температуры газа и температуры грунта T_G (но выше температуры образования льда). В этом случае резкое снижение давления приводит к разложению гидратов. При снижении давления газогидраты становятся неустойчивыми химическими соединениями, что вызывает их разложение, сопровождающееся фазовыми переходами первого рода.

Приведем расчеты изменения толщины отложений газовых гидратов на внутренних стенках трубопровода в различные моменты времени после снижения давления перекачки. Давление на входе трубопровода p_0 изменялось скачком с 3,2 МПа до 1,5 МПа, при этом для заданного состава газа значение равновесной температуры гидратообразования снизилось с 9 ^{0}C до 2 ^{0}C.

Распределение по длине трубопровода толщины гидратного слоя и давления в различные моменты времени представлено на рис. 2. Пунктирная линия соответствует параметрам газового потока до снижения давления; отложения газовых гидратов на внутренних стенках канала образовались за 15 суток эксплуатации трубопровода. Анализ рис. 2 показывает, что разложение газогидратной пробки протекает интенсивно по всей длине. Трубопровод полностью освобождается от гидратной бляшки приблизительно за 7 часов. Разложение газовых гидратов обусловлено притоком к поверхности фазовых переходов тепла из газа и грунта. По мере разложения газогидратного слоя проявление эффекта адиабатического расширения газа становится менее заметным: за минимальным сечением трубопровода давление со временем повышается; влагосодержание напротив снижается, это говорит о том, что в единицу времени разлагается меньший объем газогидратов.

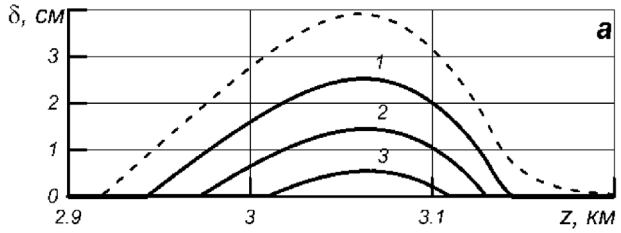

Рис.2 Изменение со временем толщины гидратного слоя. Штриховая линия соответствует начальному распределению параметра. Кривые 1, 2, и 3 соответствуют моментам времени 2, 4 и 6 часов.

Таким образом, метод борьбы с гидратоотложениями, который основан на переходе к более низким давлениям перекачки, дает неплохие результаты.

Подача в трубопровод метанола. На практике переход к меньшим давлениям перекачки в большинстве случаев неприменим из-за снижения пропускной способности трубопровода. Поэтому наиболее реальным способом является снижение равновесной температуры гидратообразования за счет подачи в газовый поток ингибиторов.

На промыслах наиболее широко применяемым ингибитором является метанол, так как обладает высокой степенью понижения температуры гидратообразования, способностью быстро разлагать уже образовавшиеся гидратные пробки и имеет малую вязкость и низкую температуру замерзания. Недостатком применения является то обстоятельство, что метиловый спирт – токсичное и пожароопасное вещество и работа с ним требует специально обученного и проинструктированного персонала.

При подаче метанола в трубопровод его расход должен быть таким, чтобы температура гидратообразования была не выше, чем минимальная температура внутренней стенки, за значение которой в большинстве случаев можно принять температуру окружающего грунта. При наличии метанола в составе капелек воды, орошающих стенки трубопровода, температура поверхности газогидрата будет снижаться. Причем величина этой температуры определяется текущей концентрацией метанола в орошающей капельной жидкости. Подбирая расход метанола, а, следовательно, и его концентрацию можно добиться такого режима эксплуатации трубопровода, при котором температура его внутренней поверхности T_σ окажется ниже температур газового потока и окружающего грунта. Тогда тепло, необходимое для разложения газового гидрата, может поступать как со стороны потока газа, так и со стороны грунта. При таком способе удаления газогидратных бляшек в поток дополнительно будет поступать вода за счет разложения газогидрата. Поэтому концентрация метанола в составе капелек воды будет уменьшаться и, в свою очередь, будет приводить к увеличению температуры T_σ на нижних участках трубопровода, что необходимо учитывать при расчетах.

На рис. 3 представлено изменение толщины отложений газогидратов на внутренней стенке канала при подаче в поток ингибитора (метанола) с массовым расходом 50 кг/сут. Расчеты показывают, что на левой кромке происходит интенсивное разрушение пробки.

Таким образом, на основе численного исследования можно сделать вывод о том, что при незначительной толщине газогидратных отложений подача в поток ингибиторов является эффективным средством борьбы с образовавшимся слоем твердых отложений.

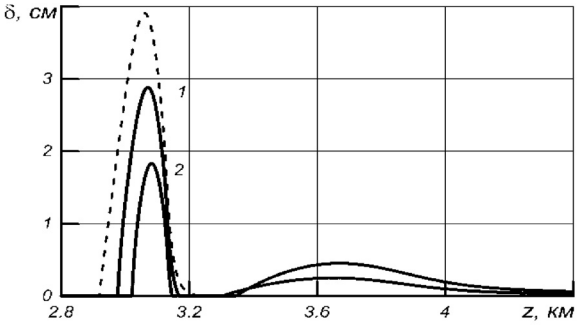

Рис.3 Изменение по координате z толщины газогидратного слоя при инжекции в газовый поток метанола. Штриховая линия соответствует профилю гидратных отложений в начальный момент времени (слой образовался за 15 сут). Линии 1 и 2 соответствуют времени t = 10 и 20 час.

Противоположный эффект от применения ингибиторов наблюдается в случае, когда твердые отложения имеет значительную толщину (см. рис. 4). Площадь проходного сечения через 18 суток составляет примерно одну десятую часть от первоначальной величины. При таком существенном сужении проходного сечения, подача метанола с массовым расходом 50 кг/сут уже не препятствует перекрытию проходного сечения трубы.

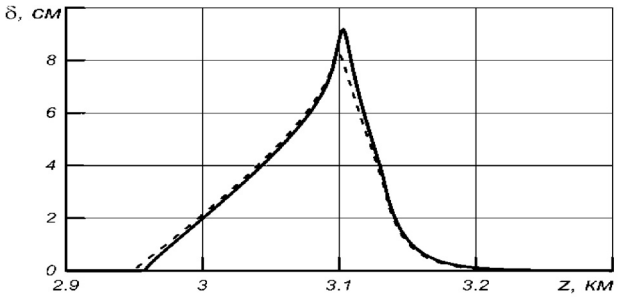

Рис.4 Изменение по координате z толщины газогидратного слоя при инжекции в газовый поток метанола. Штриховая линия соответствует профилю газогидратных отложений в начальный момент времени (слой образовался за 18 сут). Сплошная линия соответствуют времени 1 час.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено численное исследование методов создания термодинамической нестабильности гидратной фазы для борьбы с гидратообразованием в трубопроводах, таких как осушка газа, использование теплоизолированных труб, переход к более низким давлениям перекачки и подача в газовый поток ингибиторов.

Расчетами показано, что применение теплоизоляции позволяет снизить интенсивность гидратообразования или полностью исключить это явление. Установлена эффективность использования метанола как средства борьбы с уже образовавшейся пробкой при достаточном (для условий конкретного трубопровода) количестве данного ингибитора. При подаче в газовый поток метанола с недостаточным массовым расходом разрушается лишь передняя кромка отложений газовых гидратов, а на участках трубопровода, располагающихся вниз по потоку, происходит повторное нарастание газогидратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бондарев Э.А., Аргунова К.К. Математические модели образования гидратов в газовых скважинах // Материалы международной конференции «Перспективы освоения газогидратных месторождений». – Москва, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2009. – 9 с.
2. Sloan E.D. Natural Gas Clathrate Hydrates. – New York: Marcel Dekker, 1998. – 754 p.
3. Истомин В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. – 506 с.
4. Shagapov V.Sh., Urazov R.R., Musakaev N.G. Dynamics of formation and dissociation of gas hydrates in pipelines at the various modes of gas transportation // Heat and Mass Transfer. – 2012. – Vol.48, No.9. – P.1589-1600.
5. Шагапов В.Ш., Мусакаев Н.Г., Уразов Р.Р. Математическая модель течения природного газа в трубопроводах с учетом диссоциации газогидратов // Инженерно-физический журнал. – 2008. – Т.81, №2. – С.271-279.
6. Брилл Дж.П., Мукерджи Х. Многофазный поток в скважинах. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2006.– 384 с.