

Мухаммадиев Р.Т., Обьедков А.В.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРОВОДОРОДА НА РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ С ЦЕЛЬЮ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЙ ГИДРАТНЫХ ПРОБОК

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. Они 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 вентилях, 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 табл. 1.

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 °С). В нестабильном конденсате Астраханского газового комплекса содержание сероводорода выше, чем на других месторождениях, поэтому проблема предупреждения, образования гидратов стоит очень остро. Действительно, процессы гидратации приводят к нестабильной работе установок, авариям и другим явлениям.

Таблица 1 – Некоторые величины гидратообразования компонентов природного газа

Компонент	p, МПа	T, К при 0,1 МПа	$T_{кр. гидр}$,	$P_{кр.гидр.}$, 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	

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 технологических 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 гидратов, 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 °С. Согласно практическим исследованиям из всех компонентов природного газа сероводород образует гидраты с наивысшей температурой существования (при давлении 2,3 МПа гидрат сероводорода существует при температуре 29,5 °С). Для предупреждения образования гидратных пробок повышают температуру нестабильного

газового конденсата в ёмкости (1) рециркуляцией стабильного газового конденсата насосом с температурой 70 °С и расходом 32 м³/час. Это привело к повышению температуры на 2–3 °С в ёмкости дегазации (1) в зависимости от нагрузки, но проблему гидратообразования на клапанах (3) и (6) не разрешило. 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 стабилизировала 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 (рис. 1).

Таблица 2 – Характеристика сырья

Показатели	Ед.изм. Количество	
Плотность	г /см ³	0,812
Содержания H2S	мг/л	< 100
Молекулярный вес		155
Содержание солей	мг/л	< 5
Содержание C3-C4,	% мол.	1,29
Содержание H2S,	% масс.	< 0,005
Содержание серы, общ.	%, об.	1,37
Содержание серы, меркаптановой	%, об.	0,17
Содержание серы, сульфидной	%, об.	0,13

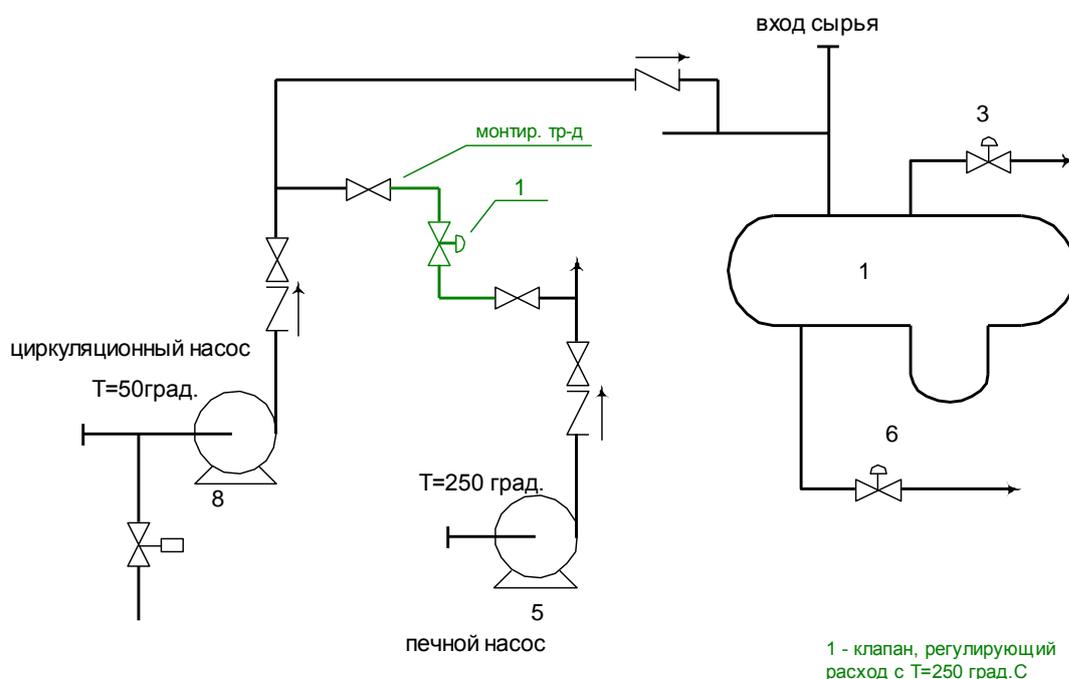


Рисунок 1

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

Данное мероприятие позволило:

- 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).

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 показал 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.

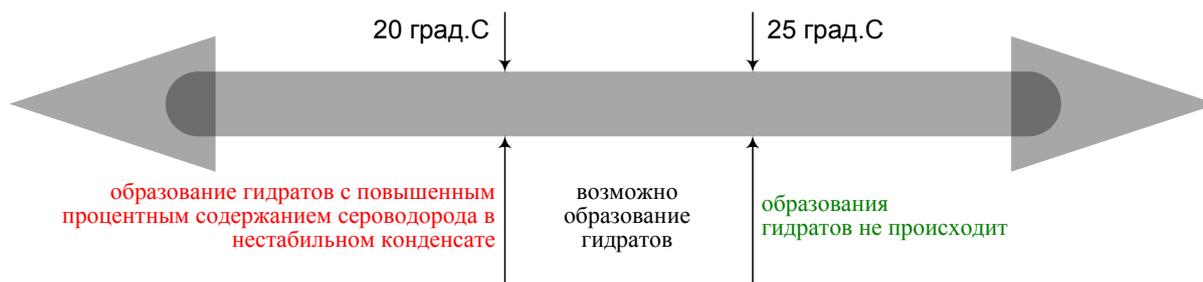


Рисунок 2

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

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 проектній схемі, періодичне зниження расхода газоконденсату в результаті гідратоутворення на клапанах з наступним подальшим подавленням утворення гідратів за допомогою додавання метанолу (крива 1). Крива 2 демонструє вилучення стабільного конденсату без утворення гідратів при стабільній роботі установки стабілізації газоконденсату без застосування метанолу.

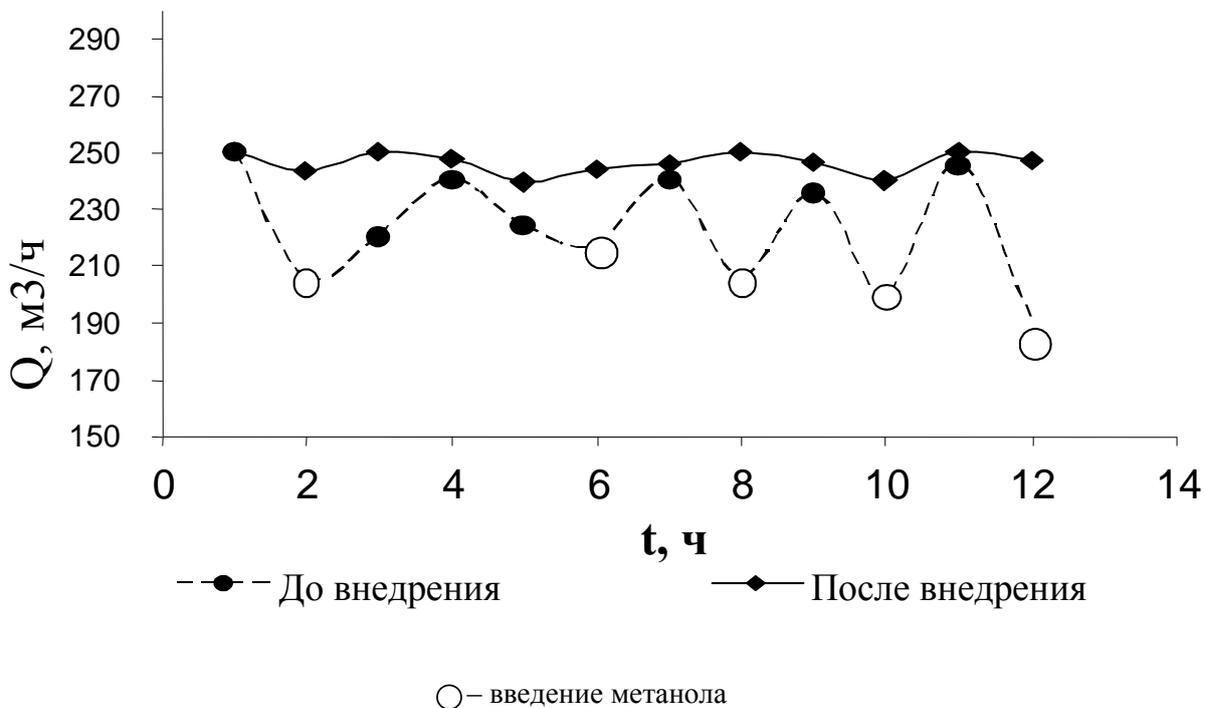


Рисунок 3 – Зависимость производительности установки стабилизации газоконденсата от времени до и после внедрения схемы извлечения стабильного конденсата без образования гидратов

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 (4700 ppm). Данные, полученные в результате вычислений, объединены на диаграмме 4. На диаграмме 4 отражены фазовые диаграммы и кривые 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 гидратообразования при давлении 40бар сместилась с 16 до 22 °C при изменении концентрации сероводорода с 500 до 5000ppm. 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.

В таблиці 3 представлений склад газу Мишриф (месторождение Западная Курна-2, Ірак) з різними складами газу по серводороду.

На рис. 4 приведена діаграма і крива гідратоутворення для різних концентрацій серводорода месторождения Мишриф (Ірак).

Таблиця 3 – склад газу Мишриф (месторождение Западная Курна-2, Ірак) з різними складами газу по серводороду

Компонент	Склад газу Мишриф (нормалізований)				
	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

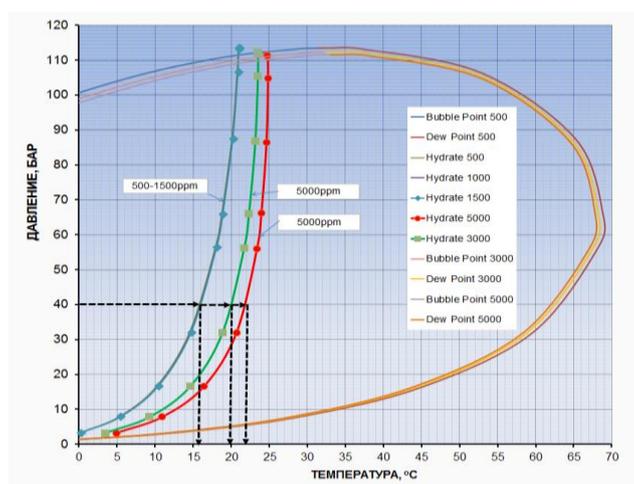


Рисунок 4 – Фазова діаграма гідратоутворення для різних концентрацій H₂S 500–5000 (vol.) при концентрації води (4600ppm)

Література

1. Кемпбелл Джон М. «Очистка и переработка природных газов».– М, «Недра», 1977.– 349 с.

2. Э.Б. Бухгалтер «Метанол и его использование в газовой промышленности».– М, «Недра», 1986.– 238 с.

3. Современная версия 6.2.1. – приложения программ Fox Draw and Fox View компания Foxboro, September.– 1996.

4. Мухаммадиев Р.Т., Арабов М.Ш., Лapidус А.Л., Жагфаров Ф.Г. Использование информационных технологий для оптимизации температуры газового конденсата Астраханского месторождения с целью предупреждения образований гидратных пробок.

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.

Bibliography (transliterated)

1. Kempbell Dzhon M. «Ochistka i pererabotka prirodnyih gazov».– М, «Nedra», 1977.– 349 p.

2. E.B. Buhgalter «Metanol i ego ispolzovanie v gazovoy promyshlennosti».– М, «Nedra», 1986.– 238 p.

3. Sovremennaya versiya 6.2.1. – prilozheniya programm Fox Draw and Fox View kompaniya Foxboro, September.– 1996.

4. Muhammadiev R.T., Arabov M.Sh., Lapidus A.L., Zhagfarov F.G. Ispolzovanie informatsionnyih tehnologiy dlya optimizatsii temperaturyi gazovogo kondensata Astrahanskogo mestorozhdeniya s tselyu preduprezhdeniya obrazovaniy gidratnyih probok.

5. Patent na poleznuyu model #2010101074/22, ot 14.01.2010 «Cistema polucheniya stabilnogo kondensata bez obrazovaniya gidratov» – Muhammadiev R.T., Arabov M.Sh., Solodkiy A.V.

УДК 66.015.23:661.96:622.276.6

Мухаммадієв Р.Т., Об'єдков А.В.

**ОЦІНКА ВПЛИВУ ВМІСТУ СІРКОВОДНЮ НА РІЗНИХ РОДОВИЩАХ
С МЕТОЮ ЗАПОБІГАННЯ УТВОРЕНЬ ГІДРАТНИХ ПРОБОК**

Дана стаття присвячена вирішенню проблеми забруднень гідратними пробками транспортного обладнання газопереробних і нафтопереробних підприємств.

Проведено порівняльні експериментальні та розрахункові дослідження ефективності очищення транспортного обладнання від гідратів методами подачі інгібітору гідратоутворення (метанолу) і нагріву нестабільного конденсату і показана більш висока ефективність останнього.

Muhammadiev R.T., Obyedkov A.V.

**ESTIMATION OF HYDROGEN SULFIDE CONCENTRATION INFLUENCE IN
VARIOUS DEPOSITS IN ORDER TO PREVENT THE FORMATION
OF HYDRATE PLUGS**

This article is devoted to solving hydrate plugs pollution problems of gas and oil refineries transport equipment.

Comparative experimental and computational studies of the purification methods effectiveness from hydrates were carried out.

Higher efficiency of the heating method of unstable condensate compared to the method of filing hydrate inhibitor (methanol) to gas transport equipment was shown.