Міністерство освіти і науки України
Національний університет
«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»
Кафедра нафтогазової інженерії та технологій

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

Аналіз шляхів зменшення витрат і заміщення метанолу для запобігання гідратоутворення

Розробив студент групи 601-МВ Зінченко О.С.
Керівник роботи Педченко Л.О.

2024

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

Навчально-науковий інститут нафти і газу
Кафедра нафтогазової інженерії та технологій
Спеціальність 185 Нафтогазова інженерія та технології

До захисту
завідувач кафедри
В.о. директора ІНІНГ
_____ С.Ю. Гаврик

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

на тему *Аналіз шляхів зменшення витрат і заміщення метанолу для запобігання гідратоутворення*

Пояснювальна записка

Керівник
к.т.н., доц. Педченко Л.О.
посада, наук. ступінь, ПІБ
_____
підпис, дата,

Виконавець роботи
Зінченко Олександр Сергійович
студент, ПІБ
група 601 МВ
_____
підпис, дата

Консультант за 1 розділом
к.т.н., доц. Педченко Л.О.
_____
посада, наук.ступінь, ПІБ, підпис

Консультант за 2 розділом
_____
к.т.н. с.н.с. Михайловська О.В
посада, наук.ступінь, ПІБ, підпис

Консультант за 3 розділом
_____
ст. викладач Лесенко А.В
посада, наук.ступінь, ПІБ, підпис

Консультант за 4 розділом
к.т.н., доц. Педченко М.М.
_____
посада, *наук.ступінь, ПІБ, підпис*

Консультант за 5 розділом
_____
_____
посада, *наук.ступінь, ПІБ, підпис*

Дата захисту_____

Полтава, 2024

ЗАТВЕРДЖЕНО
Наказ Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України
29 березня 2012 року № 384

Форма № Н-9.01

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»
(повне найменування вищого навчального закладу)

Навчально-науковий інститут нафти і газу
Кафедра нафтогазової інженерії та технологій
Освітньо-кваліфікаційний рівень: *Магістр*
Спеціальність *185 Нафтогазова інженерія та технології*
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
в.о. директора ННІНГ
_____ С.Ю. Гаврик
"___" _____ 20__ року

З А В Д А Н Н Я
НА МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Зінченко Олександр Сергійович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) *Аналіз шляхів зменшення витрат і заміщення метанолу для запобігання гідратоутворення*
Керівник проекту (роботи) *к.т.н., доц. Педченко Л.О.*
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом вищого навч. закладу від "09" _08_ 2024 року №_8118-ф.а_2.
2. Строк подання студентом проекту (роботи) 15. 01. 2025 р.
3. Вихідні дані до проекту (роботи)
1. Науково-технічна література, періодичні видання, патенти на винаходи, конспекти лекцій. 2. Проекти розробки чи технологічні схеми розробки родовищ (за необхідності). 3. Геологічні звіти та звіти фінансової діяльності підприємств за профілем роботи. 4. Технологічні режими роботи свердловин та експлуатаційні карточки свердловин.
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)
Вступ 1. Газові гідрати. Власті та способи боротьби.
2. Інгібітори гідратоутворення в газопромислових системах
3. Експериментальне визначення рівноважних параметрів гідатоутворення систем з метанолом і етанолом
4. Порівняння ефективності метанолу і етанолу як інгібіторів гідратоутворення. Висновки
5. Перелік графічного матеріалу
_____
_____
_____

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	к.т.н, доц Педченко Л.О		
2	к.т.н. с.н.с. Михайловська О.В.		
3	ст. викл. Лещенко А.В		
4	к.т.н., доц. Педченко М.М		

7. Дата видачі завдання_____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Етапи підготовки	Термін виконання
1	Інформаційно-оглядова частина	24.10.24
2	Експериментальна частина	14.11.24
3	Теоретична частина (Аналітика. Статистика. Моделювання)	05.12.24
4	Впровадження результатів досліджень	01.12.24
5	Оформлення та узгодження роботи	12.12. 24
6	Попередні захисти робіт	16.12.24
7	Захист магістерської роботи	

Студент _____ *Зінченко О.С.*
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник роботи _____ *Педченко Л.О.*
(підпис) (прізвище та ініціали)

ЗМІСТ

ВСТУП 4
Розділ І. **Газові гідрати. Власті та способи боротьби** 7
1.1. Властивості газових гідратів та особливості утворення 7
1.2. Класифікація методів попередження утворення та ліквідації гідратів у газопромислових системах 13
Висновки до розділу І та постановка задачі досліджень 17
Розділ ІІ. **Інгібітори гідратоутворення в газопромислових системах** 18
2.1. Класифікація інгібіторів гідратоутворення та механізм дії 18
2.2.Інгібітори гідратоутворення на основі оксигенатів 23
2.3. Метанол як інгібітор гідратоутворення, його властивості 27
2.4. Вибір альтернативних інгібіторів гідратоутворення. Етанол та його властивості 27
Висновки до розділу ІІ 32
Розділ ІІІ. **Експериментальне визначення рівноважних параметрів гідатоутворення систем з метанолом і етанолом** ... 34
3.1. Обладнання для проведення досліджень 34
3.2. Методика лабораторних досліджень 44
3.3. Результати експриментальних досліджень та статистична обробка отриманих даних 46
Висновки до розділу ІІІ 56
Розділ ІV. **Порівняння ефективності метанолу і етанолу як інгібіторів гідратоутворення** 57
4.1. Визначення рівноважних термобаричних параметрів гідратоутворення за формулою Баррера-Стюарта 57
4.2. Встановлення величини зміщення рівноважної температури гідратоутворення при застосуванні метанолу і етанолу високої концентрації у якості інгібітору гідратоутвлорення 58
4.3. Відмінності морфології газових гідратів, утворених з водометанольного і водоетанольного розчинів 70
4.4. Розрахунок параметрів і норми внесення метанолу і етанолу.. 73
4.5. Порівняння витрат при застосуванні метанолу і етанолу 79
Висновки до розділу ІV..... 86
Загальні висновки 88
Список використаних джерел 90

ВСТУП

Актуальність теми. Проблеми утворення газових гідратів супроводжують процеси видобування, підготовки, зберігання та транспортування вуглеводневої сировини. Техногенні гідрати можуть утворюватися на всьому шляху руху нафти, газу чи газоконденсату: призабійній зоні та стовбурі свердловин, шлейфах та колекторах, системах промислової підготовки газу, магістральних газопроводах. Це відбувається у результаті незначних порушень технологічного режиму чи термобаричних умов у трубопроводах.

На сьогодні основним методом боротьби з гідратоутворенням та його попередження в нафтогазовій промисловості України є застосування термодинамічного інгібітору – метанолу. Незамінність метанолу обумовлена його фізико-хімічними властивостями, високою антигідратною активністю та низькою собівартістю. Однак негативною стороною використання цього інгібітору є його значний негативний екологічний вплив. Метанол – доволі сильна отрута. Він має високу токсичність, вибухо- і пожежонебезпечність. Низька температура кипіння та значна летучість речовини сприяють значним втратам метанолу. Тому використання саме цього інгібітору може бути джерелом забруднення довкілля.

Враховуючи вище сказане, досить актуальною та важливою є проблема пошук і застосування інших ефективних інгібіторів попередження гідратоутворення в газопромисловому обладнанні.

Мета і задачі дослідження.

Метою дослідження є порівняльний аналіз ефективності інгібіторів гідратоутворення на основі оксигенатів.

Для досягнення поставленої мети визначені **задачі**:

– проаналізувати сучасний стан і тенденції застосування термодинамічних інгібіторів гідратоутворення для попередження утворення гідратів вуглеводневих газів;

– проаналізувати позитивні й негативні чинники застосування метанолу як інгібітору гідратоутворення;

– проаналізувати фізико-хімічні властивості етанолу як потенційного інгібітору гідратоутворення;

– провести лабораторні дослідження на предмет встановлення та порівняння рівноважних параметрів гідратоутворення водометанольних та водоетанольних розчинів різної концентрації;

– виконати порівняльний аналіз нижчих спиртів метанолу і етанолу з метою встановлення можливості застосування етанолу в якості інгібітору гідратоутворення;

– провести візуальне порівняння морфологічних структур газогідратів, утворених у системах з водометанольним та водоетанольним розчинами.

Об'єкт дослідження – інгібітори гідратоутворення на основі оксигенатів.

Предмет дослідження – аналіз перспектив використання етанолу у якості інгібітору гідратоутворення.

Методи дослідження. Теоретична частина роботи базується на класичних положеннях теорії фазових перетворень і технічної гідромеханіки (процеси гідратоутворення, дисоціації). Експериментальні дослідження проводились при встановлених рівноважних умовах утворення газових гідратів.

Статистична обробка результатів експериментальних досліджень виконувалася за допомогою методу найменших квадратів. Первинна обробка отриманих результатів експериментів полягала в дослідженні розподілу отриманих даних, що базується на законові розподілу випадкових величин. Для статистичної обробки використовувалися математичні методи аналізу:

дисперсійний, кореляційний та регресійний. Для обчислень використано пакети прикладних програм Microsoft Excel і Statistica.

Наукова новизна одержаних результатів.

– експериментально встановлено залежність величини зміщення рівноважної температури гідратоутворення (Δt) для водних розчинів метанолу і етанолу різних концентрацій;

– – на основі морфологічних відмінностей газових гідратів, утворених у системах з водометанольним та водоетанольним розчинами, встановлено меншу ймовірність утворення гідратних пробок при використанні у якості інгібітору етанолу..

Практичне значення отриманих результатів:

– обґрунтовано і експериментально підтверджено доцільність використання біоетанолу у якості інгібітору гідратоутворення як альтернативи метанолу

– запропонована залежність величини зміщення рівноважної кривої гідратоутворення (Δt) від концентрації інгібітору етанолу для розрахунку норми його внесення.

Структура і обсяг роботи. Магістерська робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг роботи становить 97 сторінок, із них основного тексту 92 сторінок, 21 рисунок за текстом, 19 таблиць за текстом, список використаних джерел із 76 найменувань на 5 сторінках.

Розділ І. ГАЗОВІ ГІДРАТИ. ВЛАСТІ ТА СПОСОБИ БОРОТЬБИ

1.1. Властивості газових гідратів та особливості утворення

Газові гідрати – це тверді клатратні з'єднання типу $M \cdot nH_2O$. Вони утворюються при певних термобаричних умовах із води, парів чи льоду і газів, розмір молекул яких знаходиться в межах 3,8 –7,2 Å [1].

Молекули води за допомогою водневих зв'язків утворюють льодоподібні каркаси, в порожнини яких вбудовуються молекули різних газів. Молекули-гості пов'язані з каркасом Ван-дер-Ваальсовими силами взаємодії. Із шести відомих типів структур газогідратів практичне значення мають лише структури КС-І і КС-ІІ кристалічної решітки. Кожна структура має власну будову і може мати різні ступені заповнення порожнин. Повнота їх заповнення визначається термодинамічними умовами.

Не всі компоненти природного газу можуть утворювати гідрати. До гідратоутворюючих газів відносять гази: метан (формула метангідрату CH_4*6H_2O), етану ($C_2H_6*8H_2O$), пропан ($C_3H_8*17H_2O$), *i*-бутан ($C_4H_{10}*17H_2O$), азот (N_2*6H_2O), двоокис вуглецю (CO_2*6H_2O), сірководень (H_2S*6H_2O).

Вуглеводневі компоненти пентан і більш важкі газогідратів не утворюють. Розміри їх молекул перевищують розміри клатратних порожнин, утворених молекулами води. Разом із водою чисті вуглеводневі гази утворюють гідрати КС-І структури (наприклад чистий метан – гідрат КС-І). А їх суміші – головним чином гідрати КС-ІІ структури.

Усі газові гідрати схожі на змочений сніг або лід [1]. Тому основні фізичні, механічні, теплові і електричні властивості газових гідратів близькі до властивостей льоду Це пояснюється тим, що в основному газові гідрати складаються з молекул води. Проте, ентальпія плавлення газових гідратів на порядок вища, а їх теплопровідність є значно нижчою за відповідні значення льоду [3].

Щільність гідратів вуглеводнів теж приблизно рівна щільності льоду. Лише гідрати двоокису вуглецю і сірководню значно важчі за воду. Природні гази з різною відносною щільністю мають різні термобаричні параметри утворення гідратів. Їх наближено можна визначити за графіками рівноважного стану гідратів (рис. 1.2).

Для утворення та стабільного існування газових гідратів необхідні такі основні фактори: наявність газу, що є гідратоутворювачем, присутність води чи сконденсованої води, рівноважні температура і тиск гідратоутворення.

При появі таких факторів на всьому технологічному ланцюгові руху газоконденсату від видобутку до споживання можуть утворюватися газові гідрати.

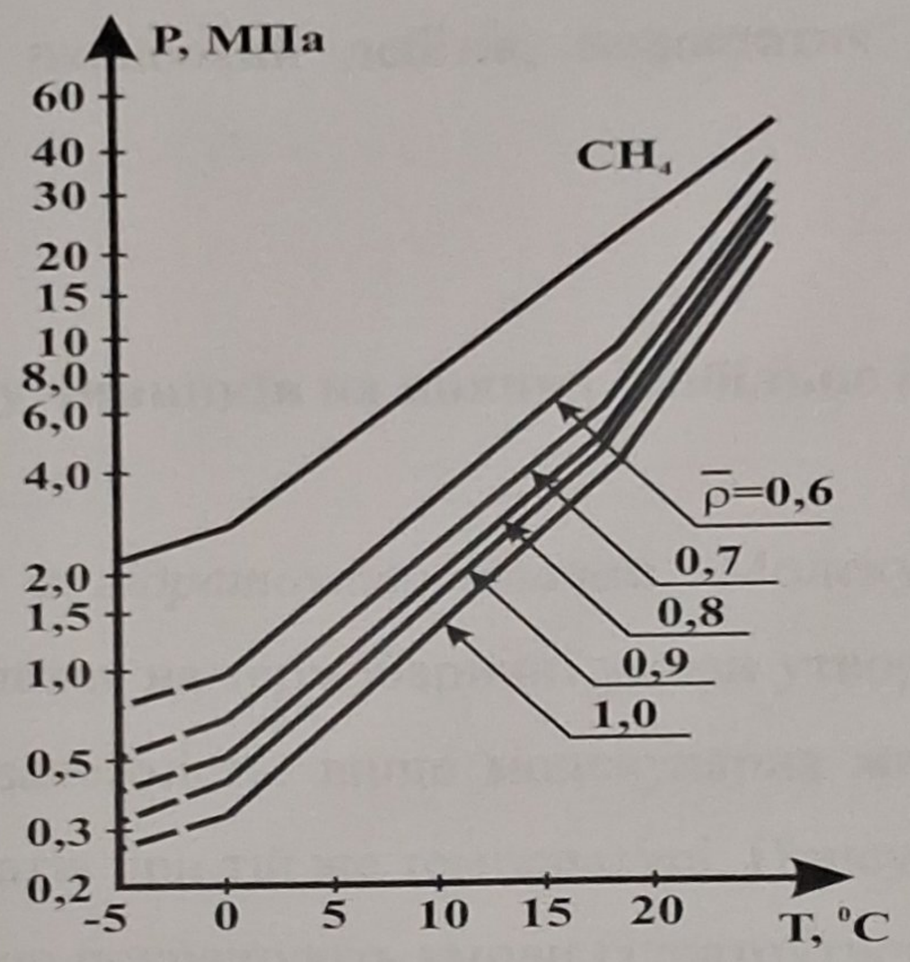


Рисунок 1.2 – Криві рівноважних параметрів гідратів природних газів

Місця появи газових гідратів:

– в стовбурах розвідувальних та експлуатаційних свердловин;

– на гирлі експлуатаційної свердловини при дроселюванні газу;

– в системах промислового збору газу (колектори, шлейфи свердловин, внутрішньопромислові газопроводи);

– у привибійній зоні пласта для покладів із термобаричним режимом, близьким до гідратного;

– на установках комплексної підготовки газу (УКПГ), на головних ділянках магістральних газотранспортних систем при порушенні технології.

Газові гідрати можуть утворюватися і в нафтових свердловинах. Дещо іншими для нафтових свердловин є зміна фазових співвідношень, компонентний склад газу, який виділяється із нафти. Розгазування пластової рідини в свердловині сприяє збільшенню пропаново-бутанової фракції. Іншими є і рівноважні термобаричні умови утворення гідратів. Утворенню газових гідратів при видобутку нафти сприяють: низька пластова температура, присутність води, високий газовий фактор, зупинка свердловин, відкладання парафінів, невисокий дебітів, недостатня осушка в процесі газліфтної експлуатації.

1.2. Вплив комплексу чинників на появу і стабільне існування гідратів

Наявність газу, що є гідратоутворювачем. Молекулярна маса газів-гідратоутворювачів впливає на термобаричні умови утворення гідратів. Це є обернено-пропорційна залежність: вище молекулярна маса газів – нижчий тиск для утворення гідратів при тій же температурі. Присутність у складі газу вуглекислоти, сірководню покращують умови гідратоутворення.

Присутність води чи сконденсованої води. Насичення природного газу водою сприяє появі та росту газогідратів. Тому для прогнозування можливого місця утворення і накопичення гідратів необхідно знати його вологовміст. Відомо, що він росте з підвищенням температури і знижується зі збільшенням тиску.

Вологовміст природних газів зменшується також зі зростанням їх молекулярної маси і мінералізації води. Наявність в складі газу CO_2 і H_2S збільшує вміст вологи, а присутність N_2 – зменшує.

Таблиця 1.1. – Вплив термобаричних параметрів на вологовміст газу

Дебіт газу, тис $м^3$/добу	Тиск, МПа		Температура, °С		Вологовміст, кг/1000 $м^3$	
	на гирлі	вибійний	на гирлі	вибійна	на гирлі	на вибої
147	11,0	17,57	24	63	0,34	1,48
320	7,30	10,91	28	63	0,53	2,04

Максимальний вміст вологи в газі (в г/1 $м^3$ газу)наближено визначають графічно (рис. 1.3) для стандартних умов.

Існують аналітичні методи для визначення вмісту вологи у газі. Найвідоміший метод Бюкачека [4]. Він дозволяє визначати вміст вологи *(W)* для P = 0,1 - 70 МПа і T = - 40 – +50°С за допомогою виразу:

$$W = 0{,}09807\,(4{,}67\,\exp(0{,}0735\,(T - 273{,}15) - 0{,}00027\,(T - 273{,}15)^2))\,/p +$$

$$+ (0{,}0418 \cdot \exp(0{,}054\,(T - 273{,}15) - 0{,}0002\,(T - 273{,}15)^2)), \quad \ldots\ldots(1.1)$$

де: p – тиск, МПа, T– температура, К.

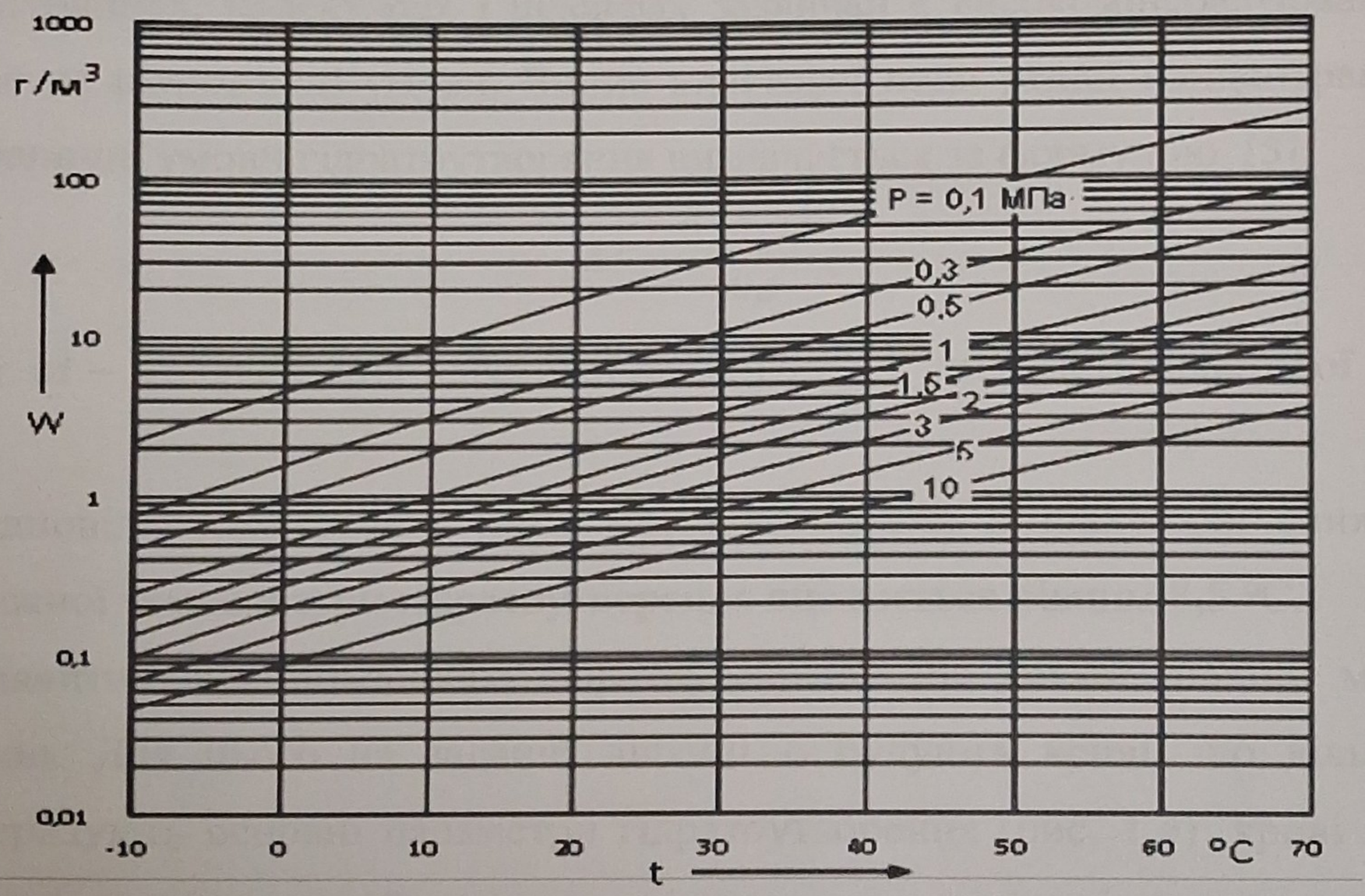


Рисунок 1.3 – Залежність максимального вмісту вологи т в газі (при повному насиченні) від тиску Р і температури $t_г$ газу

Розчинений у воді газ частково переходить у гідрат. Швидкість гідратоутворення визначається різницею вмісту рівноважного газу в воді до і після утворення гідрату. Природні гази добре розчиняються у воді при різних тисках, але це залежить від молекулярної маси вуглеводнів. Із ростом молекулярної маси розчинність газу у воді знижується. Ненасичені вуглеводні, вуглекислота і сірководень збільшують, а азот, водень і гелій знижують розчинність газу у воді.

У присутності води зріджені вуглеводні, аж до бутану, також можуть утворювати гідрати. Кількість води, розчиненої в рідких вуглеводнях, залежить від тиску, температури і їх молярного складу.

Ступінь мінералізації пластових вод істотно впливає на рівноважну температуру гідратоуторення. Зі зростанням концентрації солі рівноважна крива гідратоутворення зміщується вліво. Причина зниження рівноважної температури гідратоутворення – як і при додаванні інгібіторів. Пластова вода у свердловинах, колекторах і шлейфах зазвичай є високомінералізованою і впливає на рівноважні умови. Вплив пластової води різної концентрації на термобаричні умови гідратоутворення визначається за формулою [5]:

$$\Delta T = \frac{0{,}55 \cdot M}{10\rho}, \qquad (1.2.)$$

де: M – мінералізація пластової води, г/л; ρ – щільність пластової води, г/см^3.

Відповідно до графіка (рис. 1.4) і виконаних розрахунків, зниження рівноважної температури гідратоутворення оцінюється рівним 8,5 °С.

Виявити зони можливого гідратоутворення на деякій ділянці можна візуально. Для цього на заданій ділянці *L* будують криві, що кількісно характеризують основні параметри гідратоутворення (рис. 1.4): криві зміни тиску *1* і температури *2* по довжині газопроводу; криві точки роси *3* і рівноважної температури гідратоутворення *4*. Ділянка ВС із температурою,

нижчою за температуру гідратоутворення та точку роси, слід вважати зоною можливого гідратоутворення.

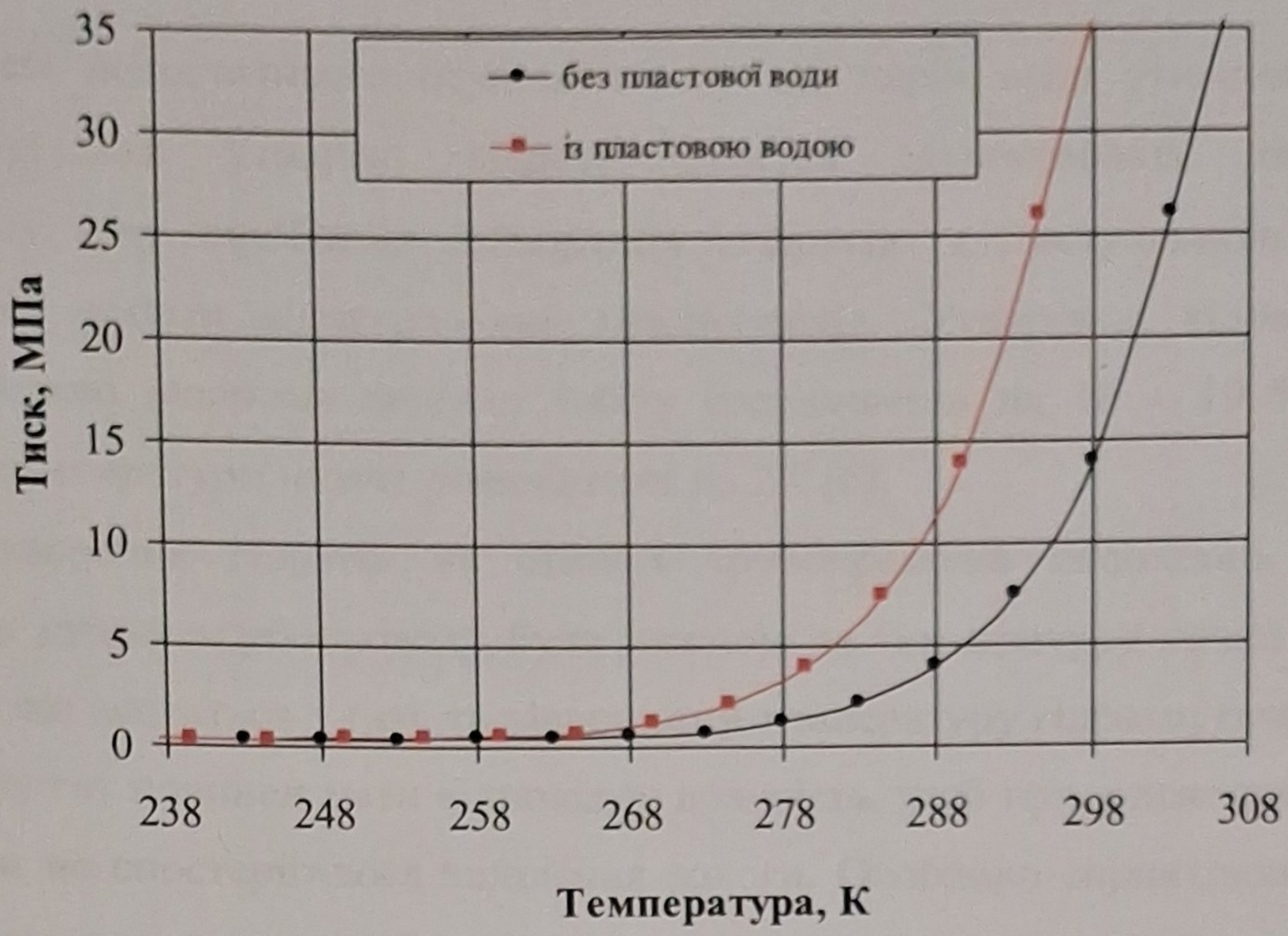


Рисунок 1.4 – Рівноважні параметри гідратоутворення в свердловині для пластової води зі щільністю $\rho_в$ = 1,2 г/см^3 та мінералізації 182 г/л

Після встановлення критичних ділянок обирають засоби боротьби з гідратами на ділянці *L* в залежності від досліджуваного об'єкту (свердловина, шлейф, трубопровід та ін.).

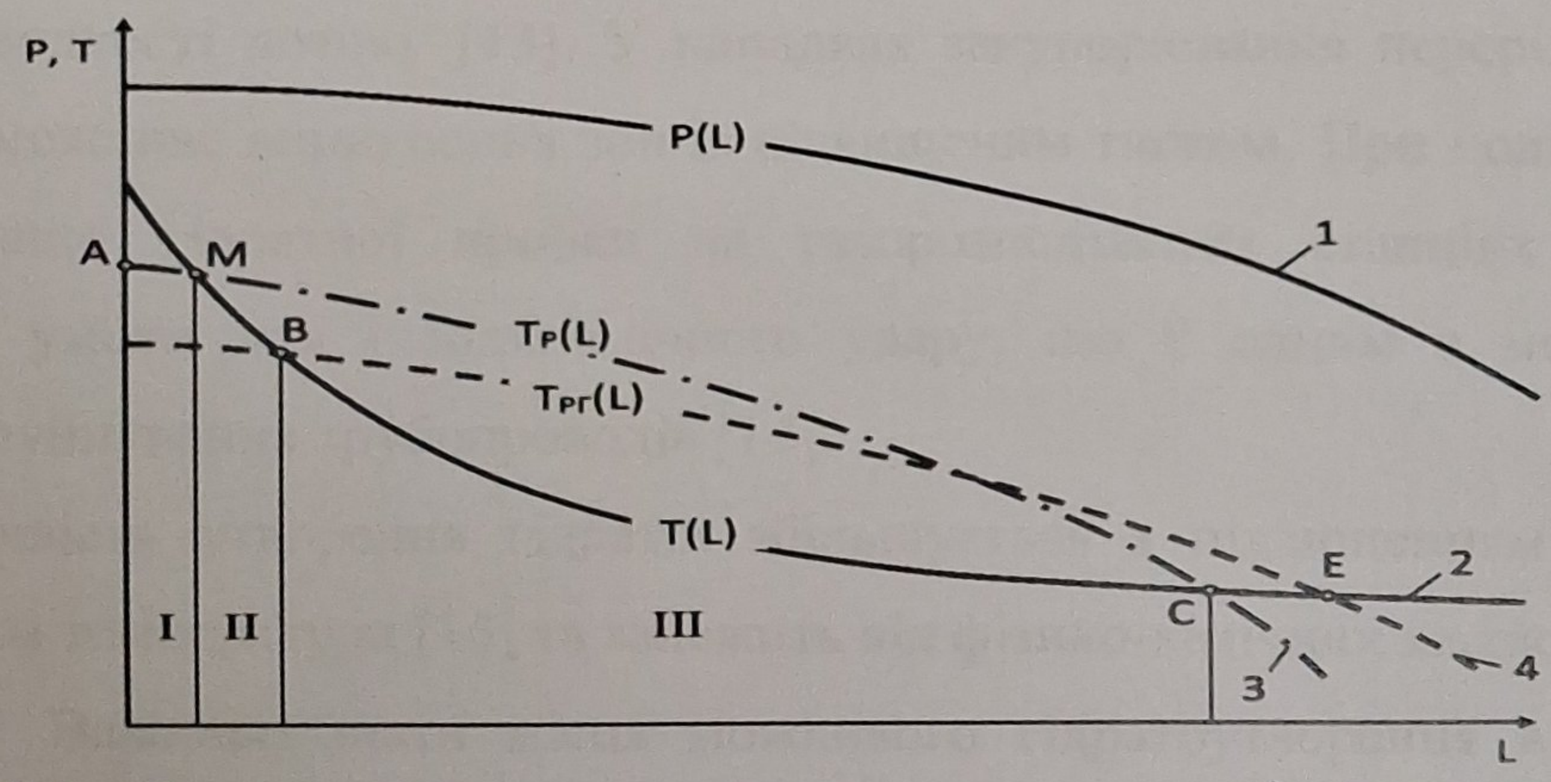


Рисунок 1.5 – Визначення положення зони можливого гідратоутворення на ділянці довжиною L, де участок BC – зона можливого гідратоутворення

1.2. Класифікація методів попередження утворення та ліквідації гідратів у газопромислових системах

В умовах недостатнього осушення газу від парів води утворюються гідрати. Оскільки утворені гідрати можуть закупорювати переріз трубопроводу, то проблема утворення гідратів є актуальною для безперебійної роботи магістральних газопроводів. Утворення гідратів в привибійній зоні викликає падіння дебіту свердловини на 18 – 19 % для початкової температури нижче рівноважної на 2К [6].

Для утворення гідратів на стінках трубопроводів необхідно, щоб температура стінки трубопроводу була нижчою за температуру точки роси для вологи, що міститься у газі, та рівноважну температуру гідратоутворення [7 – 9]. Тому газ повинен мати відповідну вологість, щоб при зниженні його температури не спостерігалося виділення вологи. Особливо сприятливими є умови утворення газових гідратів при надходженні пластової води зі свердловини в газотранспортну систему разом із газом. Для попередження гідратних процесів слід враховувати теплові та гідравлічні режими газопроводів, оптимальну вологість транспортованого природного газу. Особливо слід акцентувати увагу на питання підготовки газу [10 – 12] у випадку його транспортування по газопроводах великої протяжності та високої швидкості потоку [13]. У випадках закупорювання перерізу труби пробками можливе виникнення зон із підвищеним тиском. При подальшому продавлюванні гідратної пробки на газорозподільних станціях можуть виникнути умови для газодинамічного удару, що є одним з механізмів стрімкого руйнування трубопроводів [14].

Можливість утворення гідратів збільшується з підвищенням тиску і пониженням температури [15] та залежить від фізико-хімічних характеристик газу [16]. Важливо знати місця можливого гідратоутворення в системі видобутку газу, щоб своєчасно попередити або ліквідувати гідратів пробки

[14, 17]. За складом газу, його тиском і температурою визначаються умови утворення гідратів, а по вологовмісту – можливість утворення гідратів в даних умовах [18 – 20].

Усі відомі методи попередження утворення гідратів класифікують наступним чином [21].

1. Фізичні методи попередження утворення гідратів.

2. Технологічні методи попередження утворення гідратів

3. Хімічні методи попередження утворення гідратів.

Найпоширеніші методи попередження гідратоутворення приведено у таблиці 1.2. Їх використання залежить від умов, місця утворення гідратів в технологічній системі видобутку та транспортування газу. Розглянемо ці методи.

Таблиця 1.2 – Найпоширеніші методи попередження гідратоутворення

№ з/п	Типи методів	Види методів попередження утворення гідратів
1	Фізичні	Підтримання температури газу вищою за температуру гідратоутворення
		Підтримання тиску газу нижчим за тиск гідратоутворення
2	Технологічні	Безгідратний режим експлуатації свердловин за рахунок вибору технологічного режиму роботи
3	Хімічні	Осушення методами абсорбції та адсорбції, низькотемпературна сепарація НТС
		Введення в потік газу інгібіторів

1.2.1. Фізичні методи попередження утворення гідратів

Фізичні методи поділяються на теплові (видалення пробок шляхом нагрівання ділянки з гідратом), власне фізичні методи (механічне видалення утворених гідратів шляхом скребкування), акустичні і СВЧ.

Видалення газових гідратів можливе за допомогою теплової енергії. У роботі [22] описується такий інноваційний метод, що використовує Stationary nitrogen generator (SGN). При ньому відбувається екзотермічна реакція:

$$NH_4Cl + NaNO_2 \rightarrow N_{2(газ)} + NaCl + 2H_2O + \Delta H = -75 \text{ ккал/ моль}$$

1.2.2. Технологічні методи виміряння умовних змінних

Технологічні методи – методи безпосереднього ручного, більшою мірою кількісного характеру виміряння умовних змінних у процесі виробництва продукції. Ці методи можуть бути як об'єктивними, так і суб'єктивними. Об'єктивні методи виміряння умовних змінних ґрунтуються на використанні різноманітних технічних засобів, а суб'єктивні – на органолептичному аналізі. Технологічні методи виміряння умовних змінних можуть бути як руйнівними, так і неруйнівними. Руйнівні методи виміряння умовних змінних ґрунтуються на використанні різноманітних технічних засобів, а неруйнів

неможливий. Наприклад, при освоєнні і викликові притоку до свердловини гідратоутворення може не відбуватися .

Безгідратний режим експлуатації свердловин за рахунок вибору технологічного режиму роботи. Для вибору безгідратного режиму експлуатації використовуються дані промислових досліджень свердловин. Підтримка безгідратних режимів роботи свердловин досягається підбором відповідних робочих дебітів свердловини, які забезпечують температуру на гирлі вище рівноважної температури гідратоутворення. Підвищити температуру газу на гирлі свердловини можна частковим дроселюванням газу на забої свердловини, використанням теплоізольованих обсадних або ліфтових труб. Утворення гідратів можливе при відхиленні режиму роботи свердловин від безгідратного.

1.2.3. Хімічні методи попередження утворення гідратів

Хімічні методи – методи, які дозволяють шляхом використання реагентів попереджувати чи уповільнювати утворення газових гідратів у проблемних зонах.

Осушення методами абсорбції та адсорбції, низькотемпературна сепарація (НТС). Осушку газу здійснюють за допомогою абсорбентів і адсорбентів. Недоліками цих методів є необхідність регенерації використовуваних хімреагентів. Процес НТС – видалення зайвої вологи із газу шляхом його охолодження. Недоліком такого методу є енергетичні витрати на постійну підтримку P = consti низької температури. Низькотемпературну сепарацію (НТС) часто застосовують на головних КС для зниження точки роси нижче за мінімальну технологічну температуру.

Введення в потік газу інгібіторів. Інгібітори понижують рівноважну температуру гідратоутворення шляхом поглинання парів та вологи і понижуючи температуру точку роси. Метод застосовується на магістральних газопроводах, технологічних трубопроводах КС, у привибійній зоні пласта і стовбурах свердловин [18, 27 – 32], шлейфах (на зворотних клапанах, в місцях установки засувок, кранів і карманів для вимірювання температури). Методи ліквідації гідратних відкладень в промислових системах розглянуті в [5, 6, 33 – 37].

Подача інгібітору в свердловини і шлейфи здійснюється за допомогою інгібіторопроводів від групових збірних пунктів до кожної свердловини. Найкращою є централізована схема підведення інгібітору до свердловин. Використовують регулятори для дозування витрати метанолу на лініях до кожної свердловини [14, 23].

Введення інгібітору в потік газу за централізованою схемою є найменш затратним у системах збору і підготовки нафтогазопромислової продукції.

На відміну від хімічних методів, технологічні і фізичні методи не знайшли значного застосування на практиці.

1.3. Висновки до розділу I та постановка задачі досліджень

На всіх ланках технологічного ланцюга видобування газу можуть виникати умови, що сприяють утворенню газових гідратів.

Найчастіше для попередження гідратоутворення застосовують хімічні методи шляхом введення в потік газу інгібіторів чи осушення методами абсорбції та адсорбції, низькотемпературна сепарація.

На сьогодні основним методом боротьби з гідратоутворенням та його попередження в нафтогазовій промисловості України є застосування термодинамічного інгібітору метанолу. Незамінність метанолу обумовлена його фізико-хімічними властивостями, високою антигідратною активністю та низькою собівартістю. Однак негативною стороною використання цього інгібітору є його значний негативний екологічний вплив. Метанол – доволі сильна отрута. Він має високу токсичність, вибухо- і пожежонебезпечність. Низька температура кипіння та значна летучість речовини сприяють значним втратам метанолу. Тому використання саме цього інгібітору може бути джерелом забруднення довкілля.

Враховуючи вище сказане, досить актуальною та важливою є проблема пошук і застосування інших ефективних інгібіторів попередження гідратоутворення в газопромисловому обладнанні.

Розділ ІІ. ІНГІБІТОРИ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ У ГАЗОПРОМИСЛОВИХ СИСТЕМАХ

2.1. Класифікація інгібіторів гідратоутворення та механізм дії

Інгібітор гідратоутворення – речовина, яка змінює термобаричні умови утворення гідратів або впливає на швидкість утворення гідратів у газоріднинному потоці.

Процес утворення газових гідратів складається із кількох періодів: індукційного та агломерації. Індукційний період включає в себе появу зародків кристалів, їх ріст за рахунок входження молекул газу до складу гідрату та збільшення у діаметрі. Період агломерації – час коагуляції, склеювання частинок гідратів у конгломерати, пластини, утворення гідратних пробок.

Для детального їх опису та характеру впливу на газові гідрати, всі інгібітори умовно поділяються на три класи [38]:

- термодинамічні;
- кінетичні;
- антиагломерати.

Термодинамічні інгібітори – речовини, які змінюють активність води, і зміщують трифазну рівновагу «газ – водна фаза – газові гідрати» у бік нижчих температур.

До них відносять:

- розчини електролітів (розчини солей $CaCl_2$, $MgCl_2$, ПАВ (сода) і ін.);
- нижчі одноатомні спирти (метанол, етанол);
- нижчі двоатомні спирти (гліколі (ДЕГ, ЕГ)).

Для досягнення необхідного ефекту такі інгібітори використовуються у великих кількостях (10-50% (мас.)). Це вимагає великих експлуатаційних витрат на попередження гідратоутворення в промислових умовах.

Відповідно до періодів гідратоутворення виділяють кінетичні інгібітори та антиагломерати. Обидві групи інгібіторів ще називають низькодозованими.

Кінетичні інгібітори – речовини, які тимчасово призупиняють процес утворення зародків гідратів і сповільнюють ріст уже утворених кристалогідратів. Вони збільшують індукційний період гідратоутворення. До кінетичних інгібіторів відносять низькомолекулярні водорозчинні полімерні композиції. Вони можуть бути потенційною заміною термодинамічних інгібіторів.

Антиагломерати – реагенти, що різко уповільнюють відкладення гідратів за рахунок часткового блокування рідкої водної фази, запобігають прямому контакту «газ – вода». Вони збільшують період агломерації газових гідратів, попереджують злипання кристалів гідратів. Відкладень на стінках трубопроводів не відбувається. Досягнення необхідного ефекту можливе при застосуванні в низьких концентраціях (0,3 – 0,5 % (мас.)) кінетичних та антиагломератів.

Низку факторів враховують при проектуванні розробки родовищ вуглеводнів, їх реконструкціях та модернізації діючого промислового обладнання. Вони впливають на вибір інгібітору для запобігання гідратоутворення. До таких факторів відносять:

– корозійність реагентів, що входять до складу інгібітору;

– сумісність інгібітору з пластовою мінералізованою водою, з інгібіторами корозії, парафіновідкладень при їх одночасній дії для попередження гідратоутворення при розробці покладів та виносу пластової води з свердловин або шлейфів;

– клас токсичності інгібітору та дотримання заходів безпеки;

– технологічні особливості пропонованого інгібітору з урахуванням збору і промислової підготовки газу на даному родовищі;

– особливості застосування інгібітору та його розподілу по точках введення, автоматизація процесу інгібування;

– очікувана і фактична питома витрата інгібітору на промислі та техніко-економічні показники з урахуванням додаткових витрат на зберігання реагентів;

– створення резервних запасів і утилізація промислових стоків з метою забезпечення вимог до охорони навколишнього середовища;

– застосування сучасних технологій рециркуляції інгібіторів;

– знешкодження промислових стоків, закачування їх в поглинаючі горизонти з урахуванням охорони геологічного середовища;

–.можливість регенерації відпрацьованих розчинів інгібіторів і вибір оптимальної технології регенерації.

2.2. Інгібітори гідратоутворення на основі оксигенатів

Отже, серед термодинамічних інгібіторів, що найчастіше застосовуються на виробництві крім розчинів електролітів, відомі нижчі одно- та двоатомні спирти (гідрооксисполуки). Це метанол та гліколі (етиленгліколь (ЕГ), діетиленгліколь (ДЕГ), триетиленліколь (ТЕГ), поліпропіленгліколь (ППГ)).

Найбільш ефективним способом попередження гідратоутворення у трубопроводах є осушка газу. Гліколі: застосовують для осушення газового потоку в промислових умовах у якості осушувача та інгібітору [1, 18]. Переваги цих інгібіторів: мала розчинність у газовій фазі, можлива регенерація та повторне застосування відпрацьованого розчину.

Недоліки гліколів у порівнянні з метанолом та розчинами електролітів: висока вартість, розділення емульсій гліколів із нестабільним конденсатом викликають технологічні труднощі, мають високі в’язкість та температуру кристалізації, за великих швидкостей газу утворюють піну [38, 40].

Попередження утворення гідратів на всьому шляху руху природного газу забезпечується в основному введенням в потік газу інгібітору метанолу. Сьогодні його застосовують найчастіше серед усіх інгібіторів термодинамічної дії [41].

Особливістю низьких концентрацій спиртів (0-3 мол.%) (нижчих аліфатичних спиртів від метанолу, етанолу до пропанолу, гліколів) ці реагенти виступають у якості каталізаторів утворення гідратів [42 – 46]. Такий ефект залежить від молекулярної маси спиртів. З ростом молекулярної маси спирту його вплив на швидкість гідратоутворення росте:

$$CH_3OH < C_2H_5OH < H\text{-}C_3H_3OH < H\text{-}C_4H_9OH$$

У роботі [43] це пояснюється значною розчинністю гідратоутворюючих компонентів. Автори роботи [44] вважають, що самі молекули спиртів виступають у якості зародків клатратної структури. Вивчення водометанольних розчинів за допомогою нейтронної дифрактометрії [47] показало наявність молекул води навколо метильної групи молекули метанолу. Ріст концентрації метанолу в розчині призводить до збільшення водневих зв'язків між молекулами води та спирту в розчині. Тоді метанол, утворюючи власні надмолекулярні структури з водою, виступає як конкурент для газу у процесі формування гідратів. Як результат – підвищення концентрації метанолу стримує процес гідратоутворення.

Аналогічні результати досліджень є в роботі [48]. Вони стосувалися вивчення впливу малих концентрацій розчину метанолу на утворення гідрату пропану. Встановили, що при 263 К і 0,34 МПа за наявності в системі 0,4 моля метанолу швидкість утворення гідрату в 35 разів вища, ніж при відсутності інгібітору CH_3OH. Утворення гідратів припиняється при зростанні вмісту метанолу до 1,5 моля.

Другою особливістю гідратоутворення у водно-спиртових розчинах є утворення гідратів не лише на поверхні розділу фаз (газ – вода), що

характерно для системи газ – чиста вода, але і в об'ємі води і в паровій фазі [49].

Додавання у водні розчини 0,05 – 1,00 г/л поверхнево-активних речовин (ПАР) теж збільшує прискорює процес гідратоутворення [50, 51]. Ріст швидкості пояснюється збільшенням площі поверхні контакту вода-газ і пористі гідрати (що з'являються в присутності ПАР) ростуть не лише на межі поділу фаз, а й в усьому розчині [52, 53]. Деякі із ПАР, як і розчини спиртів, можуть сповільнювати гідратоутворення [42].

У роботі [54]. наведене дослідження впливів різних концентрацій нижчих спиртів на рівноважний тиск гідратоутворення етилену при температурі (+5 °С). Воно дозволило стверджувати, що із ростом молекулярної маси спиртів спостерігається зміна характеру цієї залежності. Для спиртів з вищою молекулярною масою (ізопропіловий, *n*-пропіловий, трет-бутіловий і алліловий), починаючи з деяких концентрацій, подальше їх підвищення у розчині не чинить ніякого впливу на термобаричні умови гідратоутворення. Автори пояснюють цей факт тим, що для кожного спирту існує своя межа впливу на структуру води.

При концентраціях, що відповідають перегину на кривій рівноважного тиску, відбувається зникнення вільного розчинника в системі «вода-газ-спирт» і подальше внесення спирту більше не впливає на структру води. Відповідно перегинам на ізотермах концентраційної залежності рівноважного тиску гідратоутворення, молекулярні співвідношення між водою і спиртом складають 5,7 – 9,0 молекул H_2O до однієї молекули спирту. Причиною таких аномалій є перехід до утворення гідратів з іншою структурою. Вони складаються не лише з води та газу, а містять у складі спирт.

2.3. Метанол як інгібітор гідратоутворення, його властивості

Сьогодні в якості інгібітору гідратоутворення використовується тільки *термодинамічні інгібітори*, а саме метанол [14, 16, 22, 55 – 57]. Метанол – широко поширений антигідратний реагент, який використовується як для попередження гідратоутворення, так і для ліквідації виникаючих гідратних відкладень. Застосування метанолу як інгібітору гідратоутворення засноване на зміні рівноважних умов гідратоутворення в водних розчинах в бік більш низьких температур, тим самим запобігає утворенню гідратів при заданих термобарических умовах. Основною і найдешевшою сировиною для метанолу є природний газ, який проходить різні етапи виробництва. Для виробництва метанолу можуть бути використані інші високовуглецеві сировини, такі як вугілля.

Метанол або метиловий спирт (CH_3OH) є нижчим одноатомним спиртом, що має вигляд прозорої рідини, дуже рухлива із характерним різким запахом, подібним до запаху етилового спирту. Метанол є високоефективним інгібітором гідратоутворення. Він характеризується здатністю значно знижувати температуру гідратоутворення і швидко розкладати газогідратні пробки. Метанол може суміщатися із водою у будь-яких пропорціях та більшістю органічних розчинників. Метанол має наступні фізичні властивості, показані в таблиці 2.1.

Але більший інтерес під час промислової обробки газу представляє поведінка системи метанол – вода. Властивості такого розчину відрізняються від властивостей чистого метанолу.

Молярна теплоємність рідкого метанолу для температури у межах 0–50°С визначається за формулою: $C_p = 18{,}224 + 0{,}04486t$.

Зміна густини і в’язкості розчинів метанолу змінюються в залежності від їх концентрації (рис. 2.1 – 2.2).

Таблиця 2.1 – Фізичні параметри метанолу

№ з/п	Фізичні параметри за н.у.	Кількісний показник
1	Молекулярна маса, г/моль	32,04
2	Щільність, г/см^3	0,79
3	Динамічна в'язкість, мПа с	0,817
4	Температура кипіння, ^{0}C	64,7
5	Температура плавлення, ^{0}C	-97,68
6	Температура самоспалахування, ^{0}C:	464
7	Межі спалахування парів у повітрі, %	6,7 - 36,5
8	Теплота пароутворення, ккал/моль	8,94
9	Теплота пароутворення, ккал/моль	8,94
10	Теплота згорання, ккал/моль:	
	– рідкого	173,65
	– газоподібного	177,4
11	Допустима концентрація у робочій зоні, мг/м	5
12	Відносна густина пари (повітря = 1)	1,1

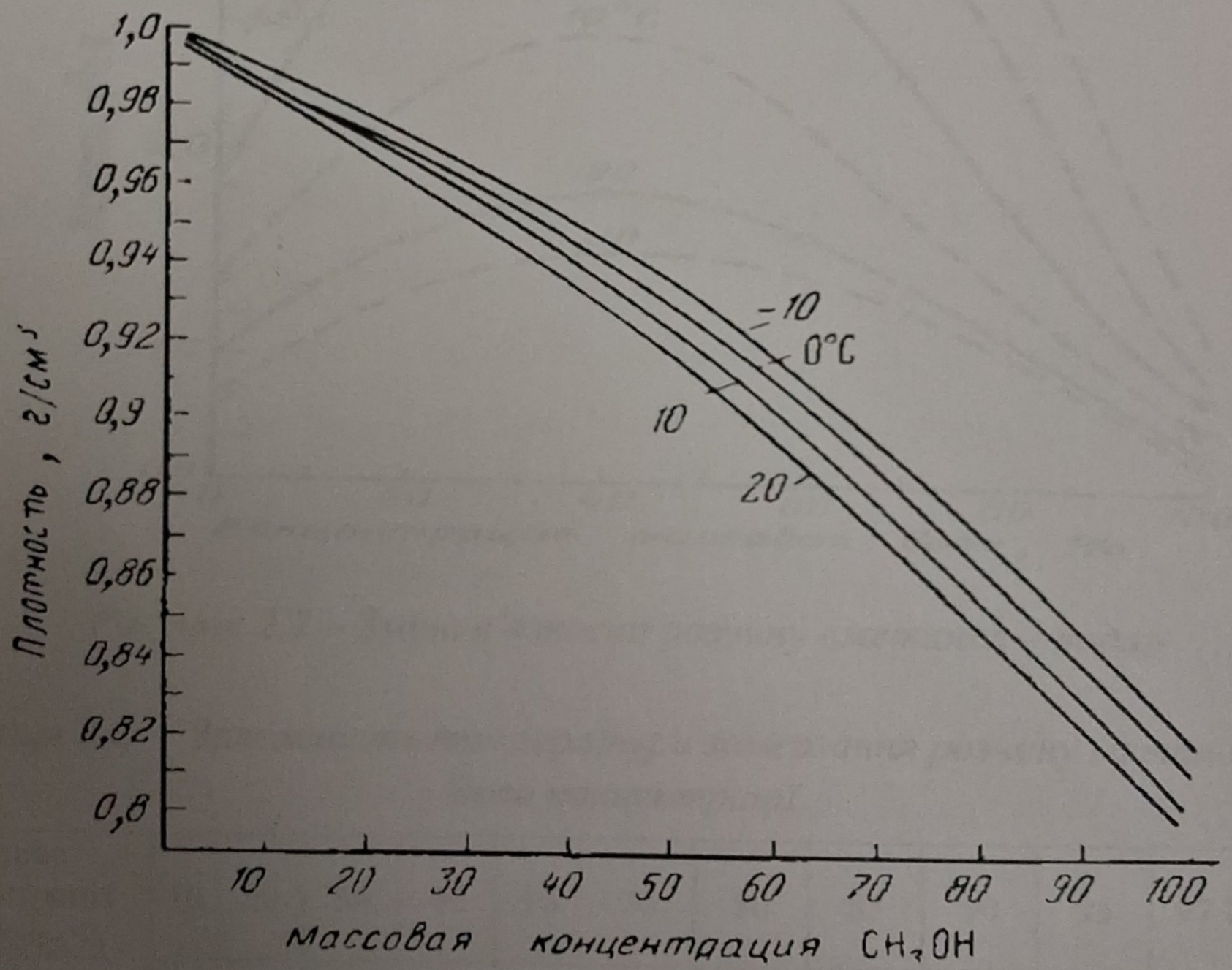


Рисунок 2.1 – Зміна густини розчину метанол – вода

Температура замерзання розчину метанолу пропорційно залежить від його концентрації (рис. 2.2).

Застосування інгібітору метанолу на газодобувних підприємствах обумовлено наступними причинами:

– активність метанолу в якості інгібітору, навіть для від'ємної температури, найвища серед усіх відомих;

– достатньо невисока вартість;

– висока технологічність процесу введення метанолу до необхідних ділянок (немає необхідності у блоці приготування реагенту, що характерно для застосування інгібіторів-неелектролітів);

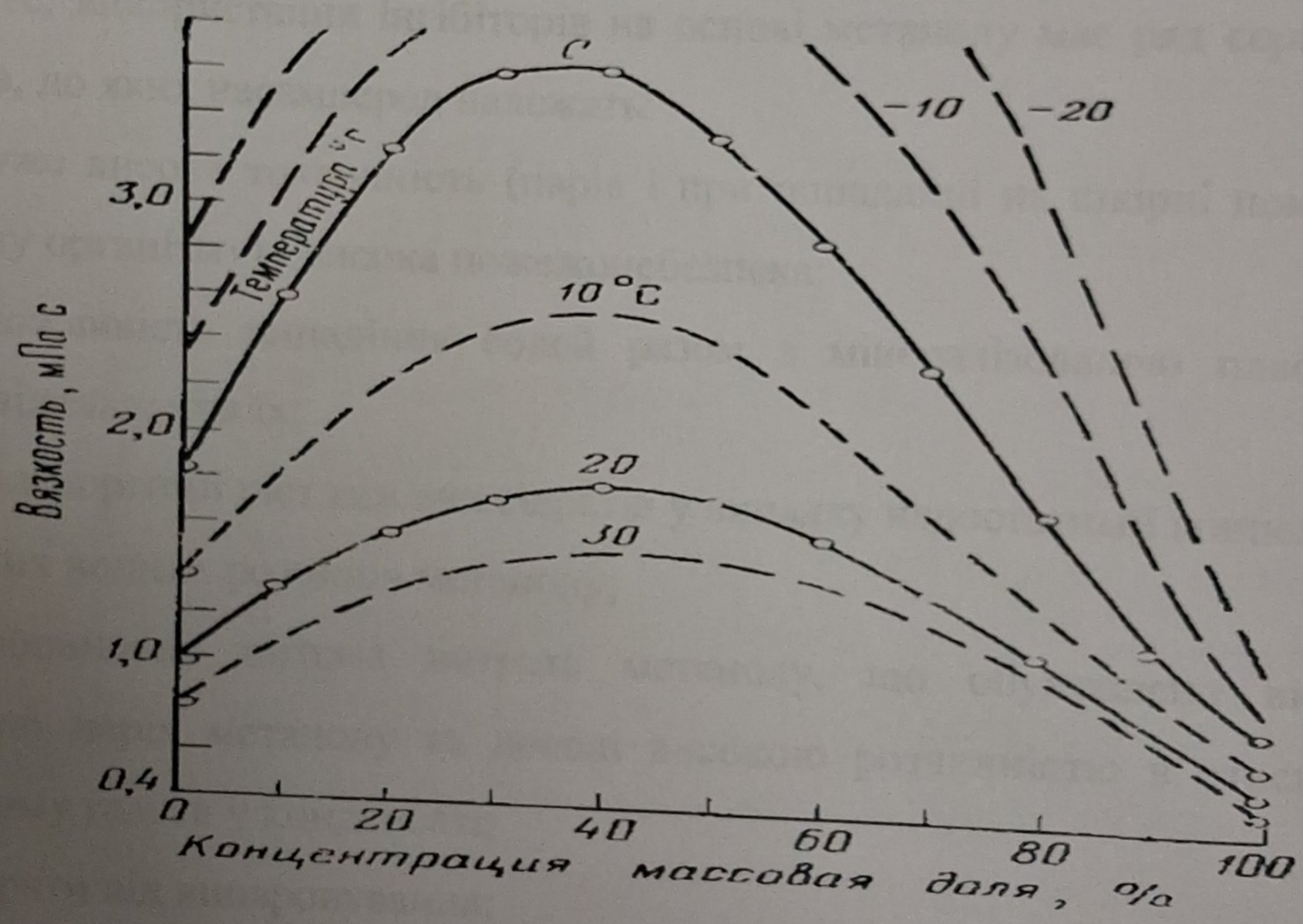


Рисунок 2.2 – Зміна в'язкості розчину «метанол – вода»

Таблиця 2.2 – Залежність температури замерзання розчину метанолу від його концентрації

Масова концентрація метанолу,%	10	20	30	40	50	70	80	85	90	95	97,7	100
Температура, °С	-8	-20	-35	-54	-96	-116	-122	-137	-137	-132	-113	-97,8

– мала розчинність метанолу в конденсаті, особливо відпрацьованого водного розчину метанолу з концентрацією менше 50 мас.%;

– некорозійність водних розчинів метанолу;

– низька температура замерзання розчинів метанолу і мала в'язкість при низьких температурах;

– наявність простих технологічних схем регенерації відпрацьованих розчинів;

– висока ефективність реагенту як для попередження утворення гідратів у свердловинах, шлейфах, колекторах, АВО, теплообмінному обладнанні, так і для ліквідації гідратних пробок в промислових комунікаціях.

Проте, використання інгібіторів на основі метанолу має ряд серйозних недоліків, до яких насамперед належать:

– дуже висока токсичність (парів і при попаданні на шкірні покриви і всередину організму) і висока пожежонебезпека;

– можливість випадіння солей разом з мінералізованою пластовою водою і відкладання їх;

– прискорений ріст газових гідратів у випадку недостатньої концентрації розведених водних розчинів метанолу;

– підвищена питома витрата метанолу, що обумовлено високою пружністю парів метанолу та доволі високою розчинністю в стиснутому природному газі та у конденсаті;

– втрати від випаровування;

– майже ввесь метанол втрачається після однократного використання завдяки безповоротному винесенні інгібітору потоком газу та розчиненні його в конденсаті;

– системи регенерації метанолу лише починають впроваджуватися.

Значні екологічні проблеми при роботі з метанолом виникають через надзвичайну отруйність спирту. Виконання вимог по техніці безпеки є беззаперечним. Часто метанол буває причиною важких отруєнь.

Використання системи автоматичного регулювання подачі метанолу може досить істотно знижувати його витрати і є необхідним. В основі нього лежить розрахунок витрат метанолу для забезпечення безгідратного режиму роботи газотранспортної системи. Такий розрахунок має враховувати розчинність метанолу в газі і рідких вуглеводнях, комплексний вплив всіх процесів, що відбуваються при експлуатації газопроводів, кількість метанолу у всіх точках введення [58, 59].

2.4. Вибір альтернативних інгібіторів гідратоутворення. Етанол та його властивості

Уперше про газові гідрати, що ускладнюють експлуатацію газотранспортного і газопромислового обладнання, стало відомо 1934 р. із публікацій американського вченого І.Г. Гаммершмідта, а згодом (1946 р.) І.Г. Стрижакова [60].

Для попередження утворення газогідратів і руйнування вже утворених гідратних пробок у нафтогазовій галузі найчастіше застосовують метанол. Більше 10 тис. т метанолу на рік використовують для цього в Україні. Хоча метанол є досить ефективним інгібітором при видобуванні та транспортуванні природного газу, але він характеризується високою токсичністю, пожежонебезпечністю. Коли метанол потрапляє у навколишнє середовище, то це призводить до негативних впливів на екологію. Тому пошук альтернативних нетоксичних інгібіторів гідратоутворення є важливим завданням нафтогазовій галузі. Одним із таких інгібіторів може бути етанол.

Вибір методики запобігання утворенню газових гідратів повинен бути зроблений з урахуванням місця розташування нафтогазових об'єктів (на березі моря чи суші), температури рідини та газу, способів транспортування, витрат та токсичності для навколишнього середовища [61].

Етанол та його властивості. Етано́л (ети́ловий спирт) – органічна сполука, представник ряду одноатомних спиртів складу C2H5OH (скорочено EtOH). За звичайних умов є безбарвною, легкозаймистою рідиною. Згідно з Національним стандартом України ДСТУ 4221:2003 етанол – це токсична речовина з наркотичною дією, за ступенем впливу на організм людини належить до четвертого класу небезпечних речовин. Має канцерогенні властивості.

Метанол та етанол – похідні насичених вуглеводнів, їхні молекули містять по одній гідроксильній групі. Тому ці спирти називають насиченими одноатомними спиртами. Групу O – H називають функціональною групою спиртів – адже вона зумовлює їхні хімічні властивості – здатність вступати в хімічні реакції. Обидва спирти мають схожі властивості та різні способи використання.

Метанол – отруйна хімічна речовина, отримана шляхом процесів синтезу, тоді як технічний етанол виготовляється шляхом ферментації різних технічних культур.

Етиловий спирт за дією на організм є наркотиком, що в невеликих дозах спричинює сп'яніння, у великих – смерть. Зловживання напоями, що містять етанол (інакше алкоголь), викликає захворювання – алкоголізм.

Метанол і етанол – дуже подібні рідини, розрізнити їх можна лише хімічним способом або за температурою кипіння.

Існує 2 основних способи отримання етанолу – мікробіологічний (спиртове бродіння) і синтетичний (гідратація етилену).

Етанол є активною складовою різних спиртних напоїв, які зазвичай виготовляються ферментацією вуглеводнів. Застосовують біохімічний (мікробіологічний) метод – спиртове бродіння цукристих речовин ($C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{дріжджі}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$.)

У промислових умовах розробляються технології гідролізного виробництва етанолу з деревної стружки, соломи, трави та сільськогосподарських відходів

$(C_6H_{10}O_5)n + nH_2O \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$).

Етиловий спирт, одержаний з тирси (гідролізний спирт), містить деяку кількість метанолу, який є дуже отруйним, тому його застосовують тільки для технічних потреб. Дуже часто його денатурують, тобто додають інші речовини чи барвники, щоб зробити його непридатним для вживання.

Для промислових потреб етиловий спирт часто синтезують з нафтової та газової сировини шляхом каталітичної гідратації етилену:

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow[H_3PO_4]{300^\circ C} C_2H_5OH.$$

В 1828 Майкл Фарадей отримав етанол як результат побічного продукту переробки нафти і газу. Цей спосіб ліг в основу багатьох методів, котрі застосовуються у виробництві етанолу і донині.

Етанол – безбарвна рідина із слабким «алкогольним» запахом. Він є летким і легкозаймистим. Змішується в будь-яких пропорціях з водою. Саме водневими зв'язками пояснюється і розчинність спиртів у воді, і високі температури кипіння спиртів, і те, що серед спиртів немає газоподібних речовин. Із водою утворює азеотропну суміш: 95,6% спирту й 4,4% води. Безводний етанол незначною мірою гігроскопічний: для досягнення стабільності він здатен поглинути 0,3 – 0,4% води.

Етиловий спирт є гарним розчинником для багатьох органічних, а також неорганічних речовин. Температура кипіння етанолу є дещо вищою за температуру кипіння метанолу – 78 °С і 65 °С, відповідно (табл.2.3).

Отримуваний спирт за своїм складом умовно поділяють на чотири класи:

– промисловий етанол (96,5% об.) – продукт для промислового й технічного використання. Для запобігання його вживанню зазвичай до нього додають речовини із неприємним запахом, наприклад, піридин у кількості 0,5 – 1% (проводять денатурацію). Також для легшого визначення йому можуть надавати слабкого забарвлення метиловим фіолетовим;

– денатурований спирт – технічний продукт із концентрацією етанолу 88% об., що має значну кількість домішок. Він денатурується і забарвлюється відповідним чином. Використовується в освітленні та обігріві;

– якісний алкоголь (96,0 – 96,5% об.) – очищений етанол, що застосовується для потреб фармацевтики, у виготовленні косметичних засобів та для харчового споживання;

– абсолютний етанол (99,7 – 99,8% об.) – надзвичайно чистий етанол, що застосовується у фармацевтиці, виготовленні аерозолів.

Таблиця 2.3 – Властивості етанолу

Молекулярна формула	C_2H_5OH
Молярна маса, г/моль	46,068
Зовнішній вигляд	безбарвна рідина
Запах	спиртовий
Густина	0,7893 г/см³ (20 °C)
$T_{пл}$	-114,14 °C
$T_{кип}$	78,29 °C
Розчинність	Змішується з бензолом, водою, гліцерином, діетиловим ефіром ацетоном, метанолом, оцетовок. кислотою, хлороформом
Діелектрична проникність (ε)	25,3
Показник заломлення (n_D)	1,3611 (для 10-30 °C)
В'язкість для +25°с	1,074 мПа·с
Дипольний момент	1,69
Термохімія	
Стандартна ентальпія утворення ΔH	-277,6 кДж/моль (*рід.*) -234,8 кДж/моль (*газ*)
Стандартна ентропія S	160,7 Дж/(моль·К) (*рід.*) 81,6 Дж/(моль·К) (*газ*)
Теплоємність, *ср* при 298 К	1,197 Дж/(моль·К) (*рід.*)
Ентальпія плавлення, ΔH	4,81 кДж/моль
Небезпеки	
ГДК	1000 мг/м³ (у повітрі)
Температура спалаху	13 °C
Температура самозаймання	363 °C
Вибухові границі	3 –19%

Таблиця 2.4 – В'язкість етанолу, МПа с

-25 °C	0 °C	25 °C	50 °C	75 °C
3,262	1,786	1,074	0,694	0,476

Таблиця 2.5 – Щільність етанолу при різних температурах

Температура,°C	0	10	20	30	40	50	60
r, г/см^3	0,8062	0,7979	0,7893	0,7810	0,7722	0,7632	0,7541

Таблиця 2.6 – Поверхневий натяг етанолу

Температура, °C	0	10	20	30	40	50	60
σ, 10^{-2} Н/м	2,405	2,314	2,203	2,148	2,020	1,980	1,843

Синтезований етанол зазвичай є водно-спиртовою сумішшю. Його очищення та зневоднення починається з ректифікації, якою можна досягти концентрації 95,6% об. Звичайно, для промислового застосування повинен застосовуватися технічний етанол (перша та друга групи), що матиме меншу собівартість.

Обидва спирти мають низьку в'язкість та схожі за іншими фізичними властивостями. Тому не лише метанол, а й етанол може застосовуватися в якості термодинамічного інгібітору гідратоутворення, подаватися безпосередньо у свердловину, бути ефективнішим від гліколів при зниженні рівноважної температури. У зв'язку з цим актуальними стають дослідження впливу етанолу на кінетику і швидкість гідратоутворення.

Особливістю утворення газових гідратів у водно-спиртових розчинах в статичних умовах є утворення гідратів в повному об'ємі води і парової фази, а не лише на поверхні поділу фаз (газ – вода), що спостерігається у системі «газ – чиста вода» [48].

Про прискорення утворення і ріст гідратів в присутності незначної кількості нижчих спиртів від метанолу до пропанолу (концентрації 0,5 – 3% мол.) описано в роботах [42-46, 62].

Етанол – ще один із представник низькомолекулярних спиртів, який має аналогічні метанолу властивості при малих концентраціях виступати каталізатором процесу гідратоутворення. В роботі [63] автори повідомляють про різке зростання швидкості утворення метангідратів у присутності водного 8% розчину етанолу. За 4 год у системі з етанолом 80,1 % газу входило у склад гідрату, тоді коли чистий газ метану без етанолу входить до складу гідрату лише через 1 добу.

Крім того, така кількість етанолу в системі істотно пригнічує ефект самоконсервації утвореного метангідрату і підвищує швидкість дисоціації гідрату метану при $P = 1$ атм та $T < 273$ K. Усі зразки метангідрату, утворені в присутності етанолу, дисоціювали за першу годину. Отже, незначна кількість етанолу, у системі «газ – вода», може діяти як кінетичний каталізатор для утворення гідрату, так і для прискорення дисоціації утворених гідратів.

При високих концентраціях етанолу, аналогічно до метанолу, також може застосовуватися в якості термодинамічного інгібітору гідратоутворення. Позитивна сторона інгібітору етанолу – низька токсичність у порівнянні з метанолом і кращі екологічні характеристики. Особливо це важливо при розробці морських родовищ, де витоки метанолу недопустимі [64]. Тому вивчення властивостей етанолу як інгібітору гідратоутворення при видобутку нафти і газу з морських глибин стає актуальним.

2.5. Висновки до розділу II

1. Застосування термодинамічних інгібіторів гідратоутворення – основний метод для попередження та боротьби з гідратами в системах видобування, підготовки та транспортування природного газу.

2. У вітчизняній промисловій практиці в якості інгібітору гідратоутворення використовуються переважно метанол (для запобігання гідратоутворення) та ДЕГ (для осушки газу в сстемах підготовки).

3. Поряд із позитивними властивостями, метанол має ряд суттєвих недоліуїків: висока летучість, розчинність у воді та дуже висока токсичність. Саме ці якості метанолу здатні спричиняти значний негативний вплив на екологію та здоров'я людей, які працюють з ним.

4. Етанол – спирт за фізико-хімічними властивостями близький до метанолу. Як і метанол, етанол зміщує рівноважну криву гідратоутворення вліво [65, 66]. Він відноситься до термодинамічних інгібіторів, тому механізм дії у системах «газ – водний розчин етанолу» за відповідних термобаричних умов є аналогічний до дії інгібіторів даного класу.

5. Етанол, на відміну метанолу, не є отруйною речовиною. Тому його використання у в системах видобутку, підготовки та транспортування природного газу не буде шкідливим для навколишнього середовища та здоров'я людей.

Розділ ІІІ. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РІВНОВАЖНИХ ПАРАМЕТРІВ ГІДАТОУТВОРЕННЯ СИСТЕМ З МЕТАНОЛОМ І ЕТАНОЛОМ

3.1. Обладнання для проведення досліджень

Дослідження виконано в лабораторії газогідратних технологій інституту нафти і газу Національного університету «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка».

На рис. 3.1, 3.2 зображено лабораторну установку, за допомогою якої визначали рівноважні параметри гідратоутворення у системах «газ – вода – гідрат» та «газ – водний розчин метанолу – гідрат» та «газ – водний розчин етанолу – гідрат».

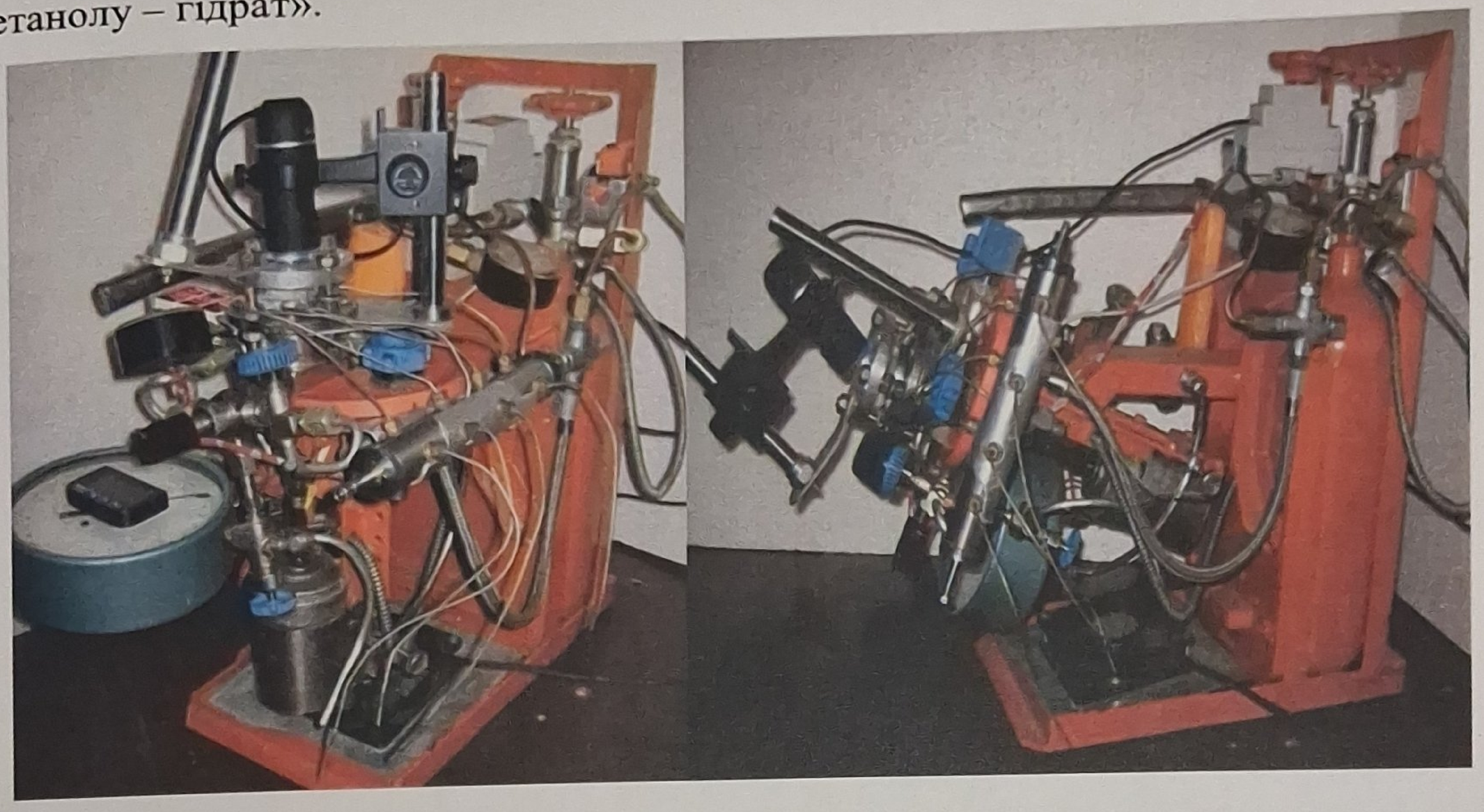


Рисунок 3.1 – Установка для визначення параметрів гідратоутворення газу

Установка використовується для встановлення параметрів гідратоутворення газу, вивчення ефективності інгібіторів утворення гідратів. З її допомогою досліджують параметри гідратоутворення пластових систем в реакторі об'ємом 80 мл при стимулюванні контактування фаз перемішуванням за допомогою ротора механічної мішалки 15, рис. 3.2.

Також установка дозволяє дослідити до п'яти міні зразків об'ємом до 0,2 мл (без перемішування). Для цього установка укомплектована системою, яка складається із модуля дозування і втулки (на рис.3.2 не вказано) під оглядове вікно 17 з чарунками для зразків. Система дозування з кожною чарункою зв'язана капіляром діаметром 1 мм.

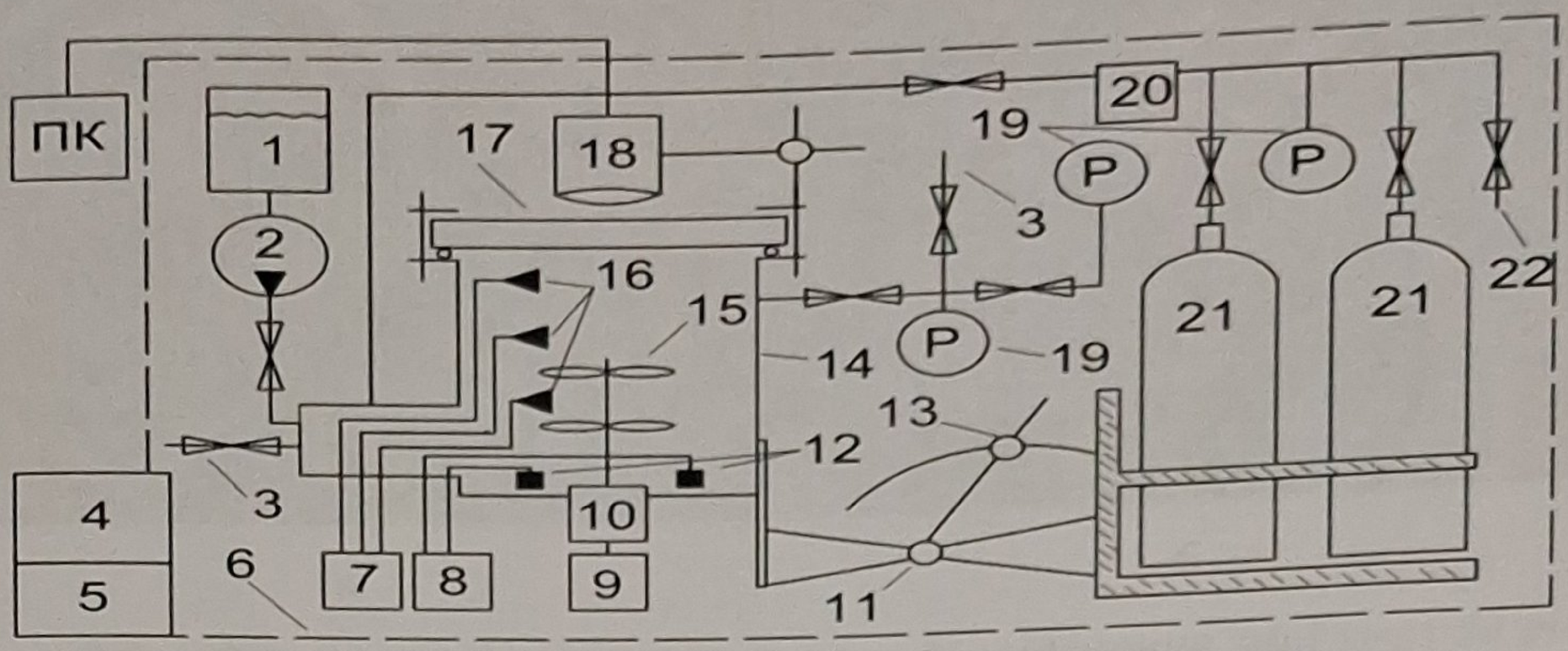


Рисунок 3.2 – Принципова схема установки для визначення параметрів гідратоутворення газу та дослідження ефективності інгібіторів процесу: 1 – ємність для рідини; 2 – плунжерний насос; 3, 22 – вентиль; 4 – холодильний агрегат; 5 – термостат; 6 – термокамера; 7 – блок контролю температури; 8 – блок живлення і керування світлодіодами; 9 – електродвигун; 10 – ущільнення вала мішалки; 11 – шарнірне з'єднання реактора; 12 – світлодіоди; 13 – блок регулювання кута нахилу реактора; 14 – міні реактор; 15 – змішувач; 16 – датчики контролю температури; 17 – вікно; 18 – оптична система; 19 – манометр; 20 – редуктор; 21 – ємність для газу

На рис. 3.3 наведено фото втулки з чарунками і процес дослідження міні зразків, а на рис 3.4 установка оснащена дозувальним модулем і втулкою з чарунками.

Установка також оснащена плунжерним насосом 2 для закачування рідини (води або розчину інгібітору і/або солей). Для мобільності установка сконструйована досить компактною і максимально автономною. Так в склад установки входять:

– джерело холоду – холодильний агрегат 4;

– термостат 5;

– блок контролю температури 7 на основі чутливих терморезисторів 6 з USB виходом сигналу;

а б

Рисунок 3.3 – Фото втулки з чарунками для дослідження міні зразків рідини на предмет стійкості до гідратоутворення (а) і дослідження міні зразків (б)

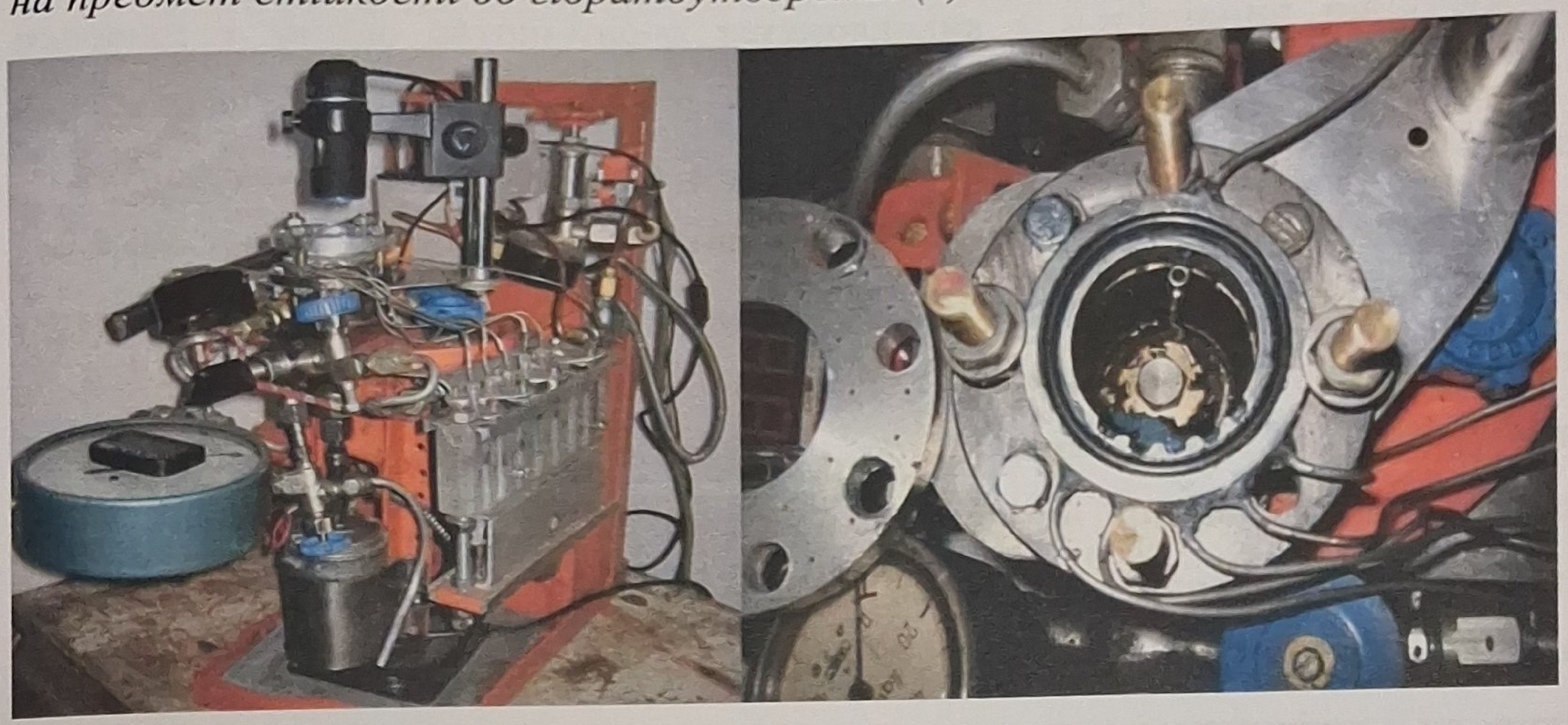


Рисунок 3.4 – Установка оснащена дозувальним модулем і втулкою з чарунками (а), вигляд втулки з чарунками, розміщеної на реакторі (б)

– блок живлення і керування світлодіодами 8, розміщеними в нижній частині реактора і призначеними для підсвічування його вмісту реактора підчас їх сеансів візуального контролю і фото відео фіксації;

– електродвигун 9 на 12 В для приводу вала механічної мішалки;

– шарнірне з'єднання реактора і система регулювання кута нахилу реактора, які разом призначені для створення оптимальних умов для проведення фото і відео фіксації протікання процесів; змішувач 15 для приготування міні зразків сумішей досліджуваних компонентів об'ємом до 15 мл при необхідності їх приготування і введення в ході експерименту;

– оглядовим вікном 17 із полікарбонату; оптичною системою на основі цифрового мікроскопа з функцією запису фото і відео та можливістю збільшення зображення до 200 раз;

– системою контролю і регулювання тиску, штуцерами для відбору зразків газу і рідини, запобіжним клапаном скидання тиску.

Також установка оснащена двома балонами високого тиску. Її можна використовувати для еталонних газових сумішей з метою коумпондування моделей пластових систем, або тримання зразків природного газу різних родовищ з метою автономного встановлення і порівняння рівноважних параметрів гідратоутворення.

Система введення робочої рідини (дистильованої чи мінералізованої водо або розчинів речовин інгібіторів) в реактор складається із герметичної ємності 1, плунжерного насоса 2, манометра контролю тиску на лінії подачі насоса (на схемі не вказано), відсічного шарового крана (на схемі не вказано) та голчатого вентиля, розташованого безпосередньо перед реактором (на схемі не вказано). Причому даний насос має ручний привод (рис. 3.1) через систему важелів. Плече приводу насоса дозволяє лаборанту без значних зусиль створити тиск нагнітання до 12 МПа. А це в свою чергу розширює можливості установки, оскільки, наприклад, дає можливість вводити необхідний склад рідини (наприклад інгібітору) в реактор в процесі проведення експерименту (тобто коли він знаходиться під тиском).

Основою системи контролю температури є 3 датчики – терморезистори 6 з USB виходом сигналу та точністю вимірювання до 0,1 °С. Причому для

максимального зниження інерційності вимірювання терморезистори в реакторі розміщені без захисної капсули. Тобто їх поверхня напряму контактує з речовиною. В об'ємі реактора датчики розміщені таким чином: один знаходиться у верхній частині, а отже переважно фіксує температури газової фази; другий – в середній для вимірювання температури рідини; третій – в нижній частині реактора в притул до вала мішалки і у випадку її роботи фіксує величину підвищення температури (температурну поправку), пов'язане із тертям в блокові сальникового ущільнення 10 (рис. 3.2).

Конструкція робочого органу мішалки і малий об'єм реактора дозволяють здійснювати ефективне перемішування рідкої фази з одночасним захопленням бульбашок газової фази – тобто відтворювати ефект барботування, а отже створення максимальної площі контактування фаз (а вона, як відомо, є одним із визначальних чинників процесу гідратоутворення).

Для проведення досліджень в широкому діапазоні температур установу розміщують в кліматичній камері з можливістю регулювання температури в межах від + 20 до - 35 ^{0}C (рис. 3.5)

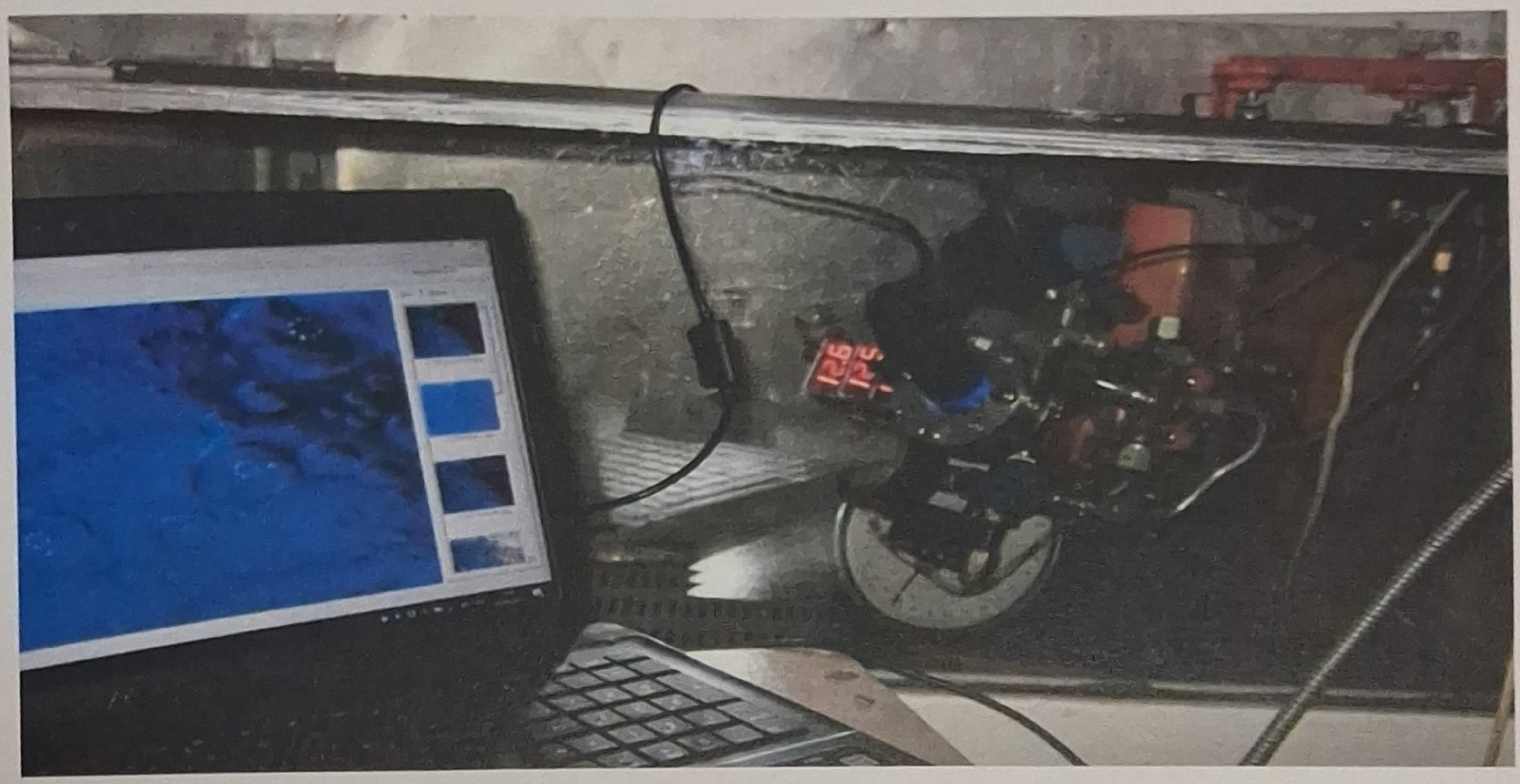


Рисунок 3.5– Лабораторна установка в кліматичній камері

Камера оснащена холодильним агрегатом потужністю 1,5 кВт із мінімальною температурою холодоносія мінус 38 ^{0}С. Для рівномірного охолодження об'єму камери вона оснащена кулером. Крім того кулером оснащена і сама лабораторна установка. Він розміщений на рамі уставки на рівні її основи безпосередньо під реакторним блоком (рис.3.1). Також назовні реактора розміщений додатковий датчик температури, який контролює і дозволяє регулювати надходження потоку охолодженого повітря в зону реактора.

Реактор із більшістю навісного обладнання із рамою установки з'єднаний шарніром 11 (рис. 3.2). За допомогою цього з'єднання і вузла регулювання кута нахилу реактора 13 можна вибрати найбільш оптимальні умови проведення досліджень (діапазон регулювання кута нахилу становить 90^0). Як зазначалось вище установка оснащена системою візуального контролю через прозоре вікно 17 та фото- і відео фіксації. В комплексі із фіксацією термобаричних параметрів дана система є основним компонентом методики визначення параметрів гідратоутворення в пластових системах і порівняння ефективності інгібіторів даного процесу (методику наведено нижче).

Всі процеси в реакторі установки при збільшені до 200 раз в режимі реального часу виводяться на екран комп'ютера і фіксуються.

Оскільки використовувані при досліджені рідини (вода, розчини солей, більшість відомих інгібіторів і їх розчинів) і газові гідрати не мають кольору, тому досить складно отримати якісне і інформативне зображення. Для вирішення даної проблеми установка оснащена системою джерел освітлення на основі світлодіодів різного кольору 12 та системою регулювання яскравості їх світіння, причому незалежно для кожної пари діодів різного кольору. Вибором зони освітлення та регулюванням яскравості світіння і кольору світло діодів вибирається найбільш якісне зображення процесу. Причому це стосується як дзеркала поверхні рідини в реакторі або на міні

зразках (рис. 3.3) так і процесів в рідкій фазі (коли спостереження ведеться через дзеркало межі фаз в реакторі, або коли рівень рідини після відхилення реактора на певний кут буде проходити по оглядовому вікні (рис. 3.6).

Таким чини технічні можливості лабораторної установки дозволяють здійснювати контроль, керування, аналіз і фіксацію кінетики гідратоутворення і дисоціації на межі фаз і в об'ємі рідини при тискові до 15 МПа і температурі до мінус 35 °С.

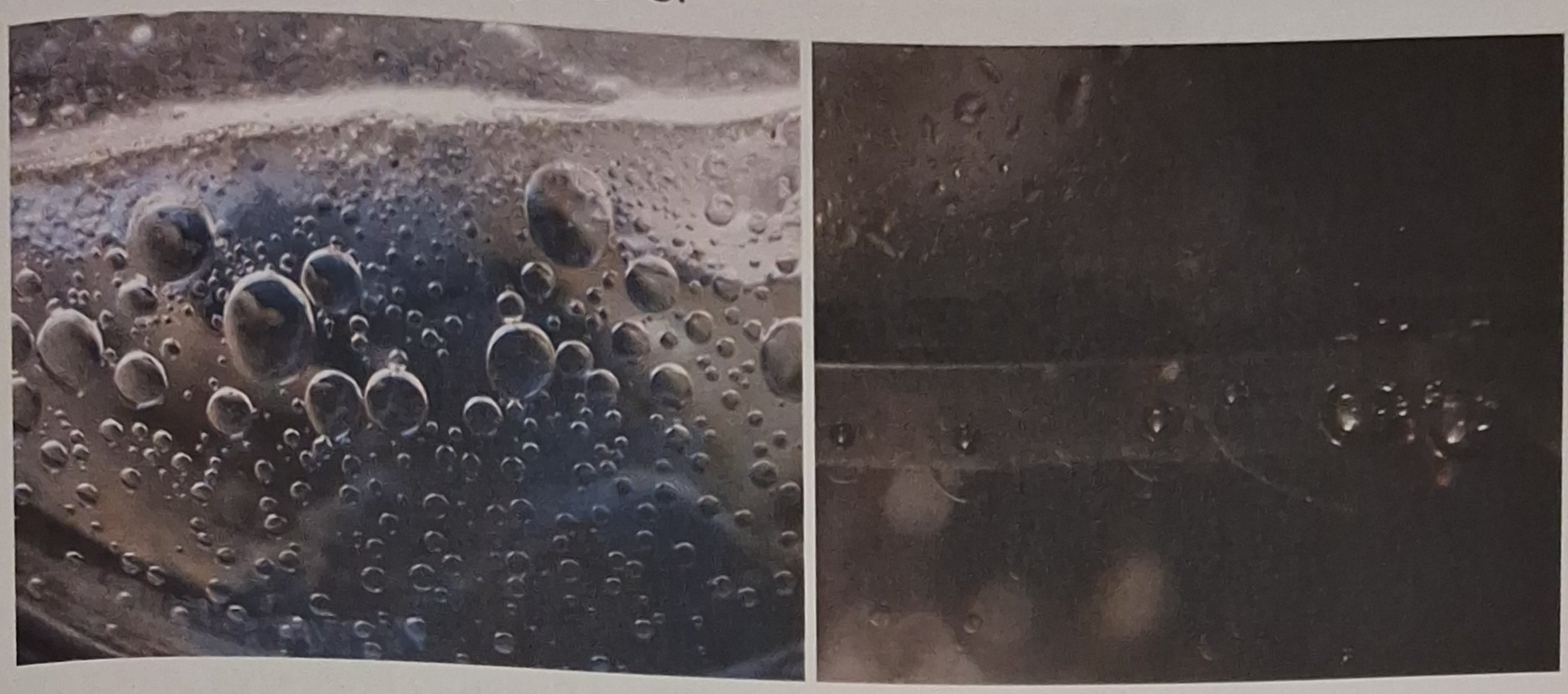


Рисунок 3.6 – Вигляд зображення процесів у реакторі при освітленні його вмісту світлодіодами синього кольору і налаштуванні його положення у варіанті фіксації межі фаз на оглядову вікні

На рисунку 3.7 і 3.8 наведено приклади позитивного ефекту від застосування різнокольорового підсвічування досліджуваних зразків.

У свою чергу її можливості дозволяють встановити параметри гідратоутворення в системі з інгібіторами даного процесу. А отже оцінити ефективність інгібіторів гідратоутворення (в тому числі і здійснити їх якісне і неупереджене порівняння). Цьому сприяє можливість дослідити на предмет гідратоутворення одночасно до 5 міні зразків реагентів. (Одночасне дослідження кількох зразків в атмосфері газу реактора гарантує, що за будь-якої зміни параметрів в ньому зразки будуть знаходитись у рівних умовах.)

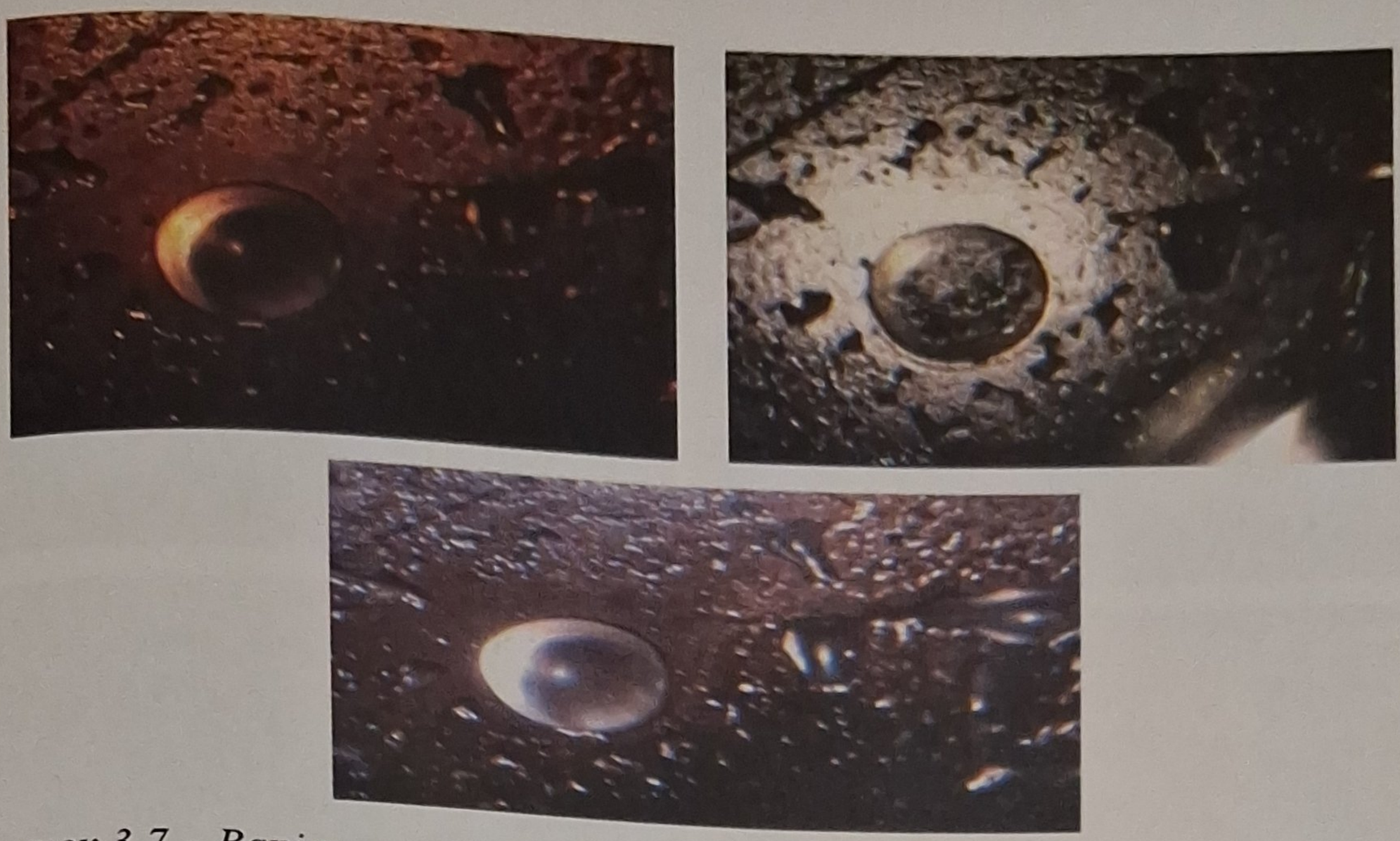


Рисунок 3.7 – Варіанти підсвічування краплі на поверхні оглядового вікна

Крім того для підвищення чіткості встановлення параметрів початку гідратоутворення в процесі дослідження зразків флюїдів застосовується нова методика, суть якої описано нижче.

Методика встановлення моменту початку масової кристалізації газогідрату. Як відомо процес гідратоутворення є екзотермічним і в замкнутому об'ємі відзначається по падінню тиску. Однак у порівнянні з кількістю речовини в реакторах лабораторних установок, чутливістю існуючих навіть найбільш досконалих манометрів і термометрів не дозволяють зафіксувати стадію початку росту кристалів гідрату навколо його зародків і навіть момент початку масової кристалізації газогідрату.

Рисунок 3.8 – Варіанти підсвічування гідратної кірки, утвореної на поверхні рідини в реакторі (збільшення в 150 раз)

Також відомо, що найбільш інтенсивно процес гідратоутворення відбувається на межі контакту фаз (газу і води). Процес на краплях і бульбашках проявляється утворенням тонкої плівки на межі фаз. Візуально цей процес можна описати наступним чином: дзеркальна поверхня межі фаз стає матовою. Даний ефект пояснюється її спотворенням у результаті росту на міжфазній поверхні неоднорідної гідратної плівки, яка при достатньому збільшенні виглядає як хаотичне нагромадження кристалів. Воно і спотворює дзеркальну межу рідинної і газової фаз. Даний процес досить якісно зафіксовано на рис. 3.8. Для більш точного встановлення моменту початку

помутніння поверхні бульбашок чи крапель на установці передбачено використання цифрового мікроскопа.

В процесі відпрацювання методики проведення досліджень і фіксації зображень зразків було встановлено наступне: при вмиканні додаткового джерела освітлення – світлодіодів, розміщених кільцем по периметру окуляра мікроскопа, отримані фото і відео фіксували спотворення у вигляді відображення даних діодів (відблиску у вигляді кільця білих плям) на міжфазній поверхні бульбашок або крапель (рис. 3.9).

Однак, у ході подальших спостережень за динамікою процесу утворення гідратної кірки на міжфазній поверхні було встановлено, що одночасно з цим процесом відбувається спотворення відображення світлодіодів. Даний процес проілюстровано на рис. 3.10

Як видно на фото (рис. 3.9 і 3.10) жодних інших візуальних ознак проходження процесу гідратоутворення окрім спотворення відблиску світлодіодів не спостерігається. Також на даному етапі процесу вимірювальне обладнання не фіксує виділення теплової енергії процесу, або падіння тиску в реакторі.

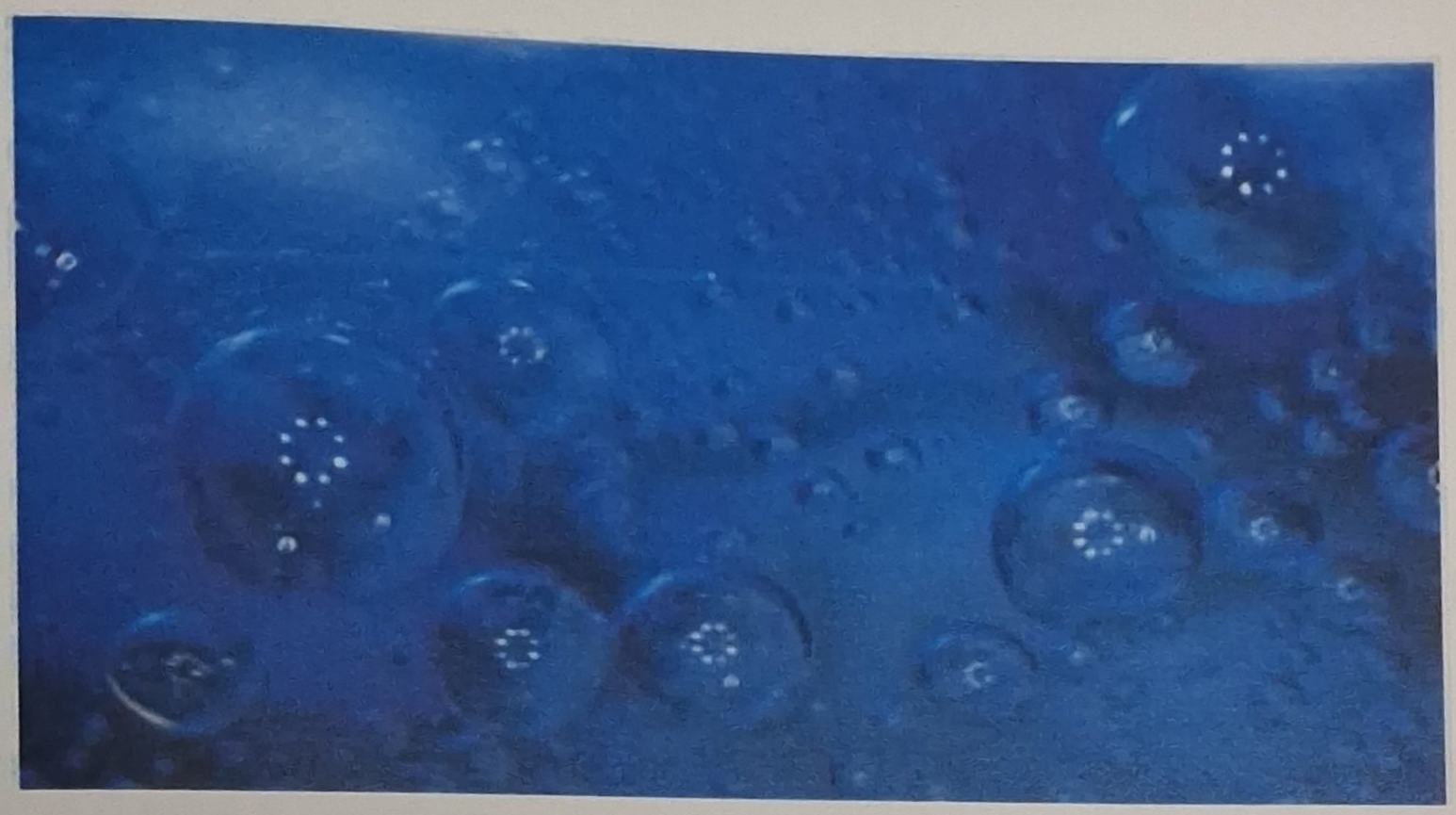


Рисунок 3.9 – Фіксація відблиску джерел світлу на між фазній поверхні

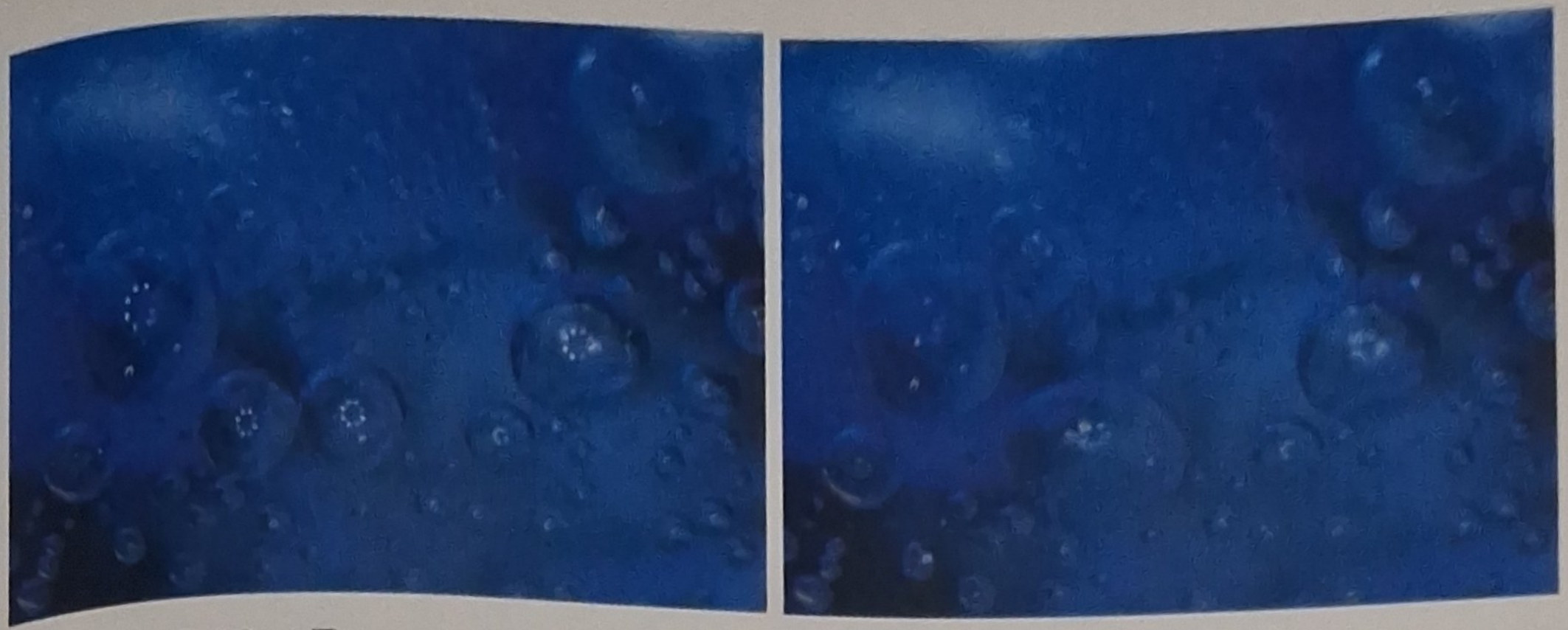


Рисунок 3.10 – Динаміка спотворення зображення відблисків джерел світлу у результаті утворення на між фазній поверхні плівки із кристалів газогідрату

Таким чином зафіксований процес можна вважати найбільш чутливою ознакою початку процесу гідратоутворення (етапу масової кристалізації) для лабораторного обладнання даного класу. Він і ліг в основу методики досліджень яку можна відтворити за допомогою представленої в роботі лабораторної установки (рис. 3.1).

3.2. Методика лабораторних досліджень

Підготовчі операції

1. Акумулювання запасу газу (газ відбирається із мережі і стискується до 12 МПа). 2балони по 40 л
2. Підготовка води:

– вакуумування води у реакторі установки для видалення розчинених компонентів повітря;

– насичення води газом за умов дещо м'якіших за гідратоутворення з періодичним вмиканням мішалки протягом 4 годин;

– структурування води (зв'язування води у склад гідрату із наступною дисоціацією при запобіганні її подальшому нагріванню вище 15°С;

– структурована і насичена газом вода зливається і герметизується).

3. Підготовка одного зразка (у тому числі еталонного (метанолу) для порівняння):

– готується 15 проб різної концентрації у воді (від 5% до 70%) (для побудови кривої рівноважних умов гідратоутворення):

– насичення підготовленого до дослідження зразка протягом 1 години газом у реакторі без гідратоутворення при періодичному перемішуванні і кількаразовому заміщенні газу його новими порціями продуванням на викид без значного падіння тиску в реакторі.

Дослідження зразка (в тому числі і еталонного)

– фіксація параметрів початку гідратоутворення (по моменту падіння тиску в реакторі в процесі поступового охолодження (зі швидкістю близько 0,1 °С/хв.) і періодичному перемішуванні (протягом 5 сек./хв.);

– фіксація термобаричних параметрів моменту початку гідратоутворення (візуальна (а також фото-) по утворенні на міжфазній поверхні гідратної плівки при збільшенні до 200 разів (без перемішування вмісту реактора);

– параметрів гідратоутворення по чіткості відблиску джерела світла на жфазній поверхні зразків;

– рівновжного тиску гідратоутворення за початком дисоціації гідрату ри фіксованій температурі в реакторі в процесі повільного скидання тиску,

Контрольні дослідження

1. Перевірка якості визначення точок рівноважних параметрів ратоутворення (вибірково 4 точки) для даного зразка при фіксованій мпературі (установка термостатується протягом 3-4 годин, створюється ск на 0,05 МПа нижче від рівноважного і витримується протягом 8 годин, 2 конавці.

2. Візуальні спостереження за розміром гідратних частинок і ступенем їх коагуляції (спостереження за роботою мішалки на низьких обертах).

3. Визначення поведінки зразка при його концентрації 0,1% від норми введення (на предмет каталітичних властивостей, при порівнянні із чистою водою).

3.3. Результати експериментальних досліджень та статистична обробка отриманих даних

Для визначення величини впливу термодинамічних інгібіторів гідратоутворення різної концентрації на процес утворення газових гідратів потрібно було виконати низку експериментів (табл.1).

Таблиця 3.1 – Проведені експериментальні дослідження

Лабораторні експерименти	Вимірювані параметри	$V_{пар}$, %	n′
Визначення рівноважних термобаричних параметрів утворення гідратів природного газу для різних систем: «природний газ – дистильована вода – газові гідрати»	Температура Тиск	9,1	3
«природний газ – 60% водний розчин CH_3OH – газові гідрати»	Температура Тиск	9,1	3
«природний газ – 70% водний розчин CH_3OH – газові гідрати»	Температура Тиск	9,1	3
«природний газ – 60% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»	Температура Тиск	9,1	3
«природний газ – 70% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»	Температура Тиск	9,1	3
«природний газ – 80% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»	Температура Тиск	9,1	3

Процес гідратоутворення визначається термодинамічними параметрами, а саме тиском і температурою у дос[illegible]ваній сист[illegible] ході їх встановлено термодинамічні пар[illegible]метри гідрат[illegible]ення дл[illegible]систем: «природний

газ – 60% водний розчин CH_3OH – газові гідрати», «природний газ – 70% водний розчин CH_3OH – газові гідрати», «природний газ – 60% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати», «природний газ – 70% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати» та «природний газ – 80% водний розчин C_2H_5OH – дистильована вода – газові гідрати».

На основі отриманих даних побудовано експериментальні рівноважні криві утворення газових гідратів для природного газу.

Експериментальні дослідження газових гідратів потребують підтримання точних термобаричних умов та виконання робіт із газом високого тиску. Враховуючи технічні можливості лабораторного обладнання, отримані експериментальні дані можуть мати лише обмежені статистичні ряди. Тому, для достовірності досліджень застосували один із методів теорії ймовірності для обмежених статистичних рядів, що заснований на використанні розподілу Стьюдента. За його допомогою визначено необхідні кількості вимірювань.

Необхідну кількість вимірів визначали, виходячи із заданої точності й достовірності результатів, варіації вимірюваних величин [67, 68]

$$n' \geq \frac{\nu_{пар}^2 \cdot t_n^2}{P_n^2} \qquad (3.1)$$

де $\nu_{пар}$ – коефіцієнт варіації параметра; P_n – допустима відносна похибка; t_n – коефіцієнт достовірності результату; n' – кількість вимірювань.

У табл. 1 наведено необхідну кількість вимірювань для допустимої відносної похибки $P_n = 10\%$ та достовірності результату 0,95 (коефіцієнт достовірності $t_n = 2$). Тоді, враховуючи значення P_n і t_n, мінімальне число вимірів за спрощеною залежністю буде

$$n' \approx 0{,}04 \cdot \nu_{пар}^2 \qquad (3.2)$$

Коефіцієнт варіації параметра тиску для визначення числа експериментів було взято із попередніх лабораторних експериментів по визначенню

рівноважної кривої гідратоутворення для природного газу та води $\nu_{пар}$ = 0,091. Тоді кількість вимірювань n'=3, що давало досить точні результати.

Методику експерименту для визначення рівноважних термобаричних параметрів гідратоутворення для вказаних систем розроблено, виходячи із варіювання одного параметра (тиску) при постійному значенні іншого (температури), як однофакторного експерименту (табл. 2).

Вибіркові сукупності розбиваються на k груп відповідно до рівнів фактора експерименту температура для кожного. У кожному випадку обсяг кожної із груп складає 3 (табл.3.2).

Для усіх експериментів використовували природний газ наступного складу: CH_4 – 90,73%, C_2H_6 – 5,31%, C_3H_8 – 1,28%, C_4H_{10} – 0,55%, C_5H_{12} – 0,34, CO_2 – 0,32%, N_2 – 01,47%.

На основі отриманих експериментальних даних виконано дисперсійний, кореляційний та регресійний аналіз для всіх досліджуваних систем.

В процесі дисперсійного аналізу перевірено за допомогою критерію фішера F наявність впливу рівноважної температури на рівноважний тиск для усіх досліджуваних систем (нульова гіпотеза). Критерій Фішера обчислюється за формулою [68]:

$$F = \frac{D_{мг}}{D_{вг}}, \qquad (3.3)$$

де $D_{мг}$, $D_{вг}$ – міжгрупова та внутрішньогрупова дисперсія.

Критичне значення $F_{кр}$ (α; m1; m2), де $\alpha = 0,05$ – рівень істотності; m1 = k – 1, k – кількість рівнів фактора, що вивчається; m2 = n – k, n – кількість експериментів; m1, m2 – ступені вільності, беруть із таблиць.

Оскільки для всіх досліджуваних систем $F > F_{кр}$ (табл.4), то нульові гіпотези відхилено. Досліджуваний фактор, а саме рівноважна температура гідратоутворення, має істотний вплив на рівноважний тиск гідратоутворення.

Таблиця 3.2 – Фактор, що впливає на рівноважний тиск гідратоутворення для різних систем

Фактор експерименту		Досліджувані системи											
		«Природний газ – дистильована вода – газові гідрати»		«Природний газ – 60% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»		«Природний газ – 70% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»		«Природний газ – 80% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»		«Природний газ – 60% водний розчин CH_3OH – газові гідрати»		«Природний газ – 70% водний розчин CH_3OH – газові гідрати»	
Температура (абсолютні значення), К	Кодові значення	Абсолютні значення	Кодові значення	Абсолютні значення	Кодові значення	Абсолютні значення	Кодові значення	Абсолютні значення	Кодові значення	Абсолютні значення	Кодові значення	Абсолютні значення	Кодові значення	Абсолютні значення
	-3	273,3	-2,5	240,5	-5	234,8	-3	230,9	-2,5	230,6	-2,5	216,2		
	-2	275,8	-1,5	242,0	-4	235,8	-2	232,0	-1,5	231,2	-1,5	217,5		
	-1	278,3	-0,5	243,5	-3	236,8	-1	233,1	-0,5	231,8	-0,5	218,8		
	0	280,8	+0,5	245,0	-2	237,8	0	234,2	+0,5	232,4	+0,5	220,1		
	+1	283,3	+1,5	246,5	-1	238,8	+1	235,3	+1,5	233,0	+1,5	221,4		
	+2	285,8	+2,5	248,0	0	239,8	+2	236,4	+2,5	233,6	+2,5	222,7		
	+3	288,3			+1	240,8	+3	237,5						
					+2	241,8								
					+3	242,8								
					+4	243,8								
					+5	244,8								

Для встановлення сили зв'язку між фактором зміни (температура) і результативною ознакою (тиск) виконано кореляційних аналіз. Коефіцієнт кореляції ***r*** характеризує тісноту, напрям та форми зв'язку.

Таблиця 3.3 – План експериментів

Досліджувані системи	Рівнів фактора	Кількість експериментів
«Природний газ – дистильована вода – газові гідрати»	7	21
«Природний газ – 60% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»	6	18
«Природний газ – 70% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»	11	33
«Природний газ – 80% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»	7	21
«Природний газ – 60% водний розчин CH_3OH – газові гідрати»	6	18
«Природний газ – 70% водний розчин CH_3OH – газові гідрати»	7	21

Для перевірки статистичної істотності коефіцієнта кореляції R застосовують t – критерій, який обчислюється за формулою:

$$t = \frac{|R|}{\sqrt{1 - R^2}} \sqrt{n-2}$$

Табличне значення критичного $t_{кр}$ (α; m), де m = n – 2, знаходять за таблицями.

Як свідчать розрахункові дані таблиці 4 у всіх випадках маємо $t > t_{кр}$. Це свідчить про істотність встановлених коефіцієнтів кореляції R та залежних рівноважних температури і тиску гідратоутворення.

У всіх випадках коефіцієнт кореляції R додатній, тому зв'язки між факторами прямі. При підвищенні температури зростає рівноважний тиск. Оскільки у всіх випадках R близькі до 1, то досліджувані зв'язки достатньо сильні.

Коефіцієнти варіації ν або відхилення отриманих експериментальних значень від середнього значення для всіх експериментів у межах 7,5- 4,35%, що лежить у межах допустимого.

Таблиця 3.4 – Отримані результати дисперсійного та кореляційного аналізу для досліджуваних систем (рівні істотності $\alpha = 0,05$)

№ з/п	Досліджувані системи	Дисперсійний аналіз		Кореляційний аналіз		Коефіцієнт кореляції, R	Коефіцієнт варіації, v
		критерій фішера, F	$F_{кр}$	t – критерій	$t_{кр}$		
1	«Природний газ – дистильована вода – газові гідрати»	650,46	2,85	20,57	1,729	0,98	5,5
2	«Природний газ – 60% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»	65,67	3,11	11,8	1,746	0,95	6,8
3	«Природний газ – 70% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»	13,79	2,3	21,3	1,697	0,97	4,6
4	«Природний газ – 80% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»	14,85	2,85	9,41	1,729	0,91	5,9
5	«Природний газ – 60% водний розчин CH_3OH – газові гідрати»	15,17	3,11	11,8	1,746	0,95	7,2
6	«Природний газ – 70% водний розчин CH_3OH – газові гідрати»	21,89	3,11	10,06	1,746	0,93	6,9

За допомогою регресійного аналізу було встановлено залежність *P-T* для отриманих експериментальних даних для всіх систем.

Залежність між рівноважними тиском і температурою для усіх розглянутих систем носить нелінійний характер і описується залежністю $P = Ae^{BT}$. Вираз прологарифмували і ввели нові позначення $Y = ln\ P$ і $X = 1/T$ і перейшли до лінійного рівняння $Y=a*X+b$.

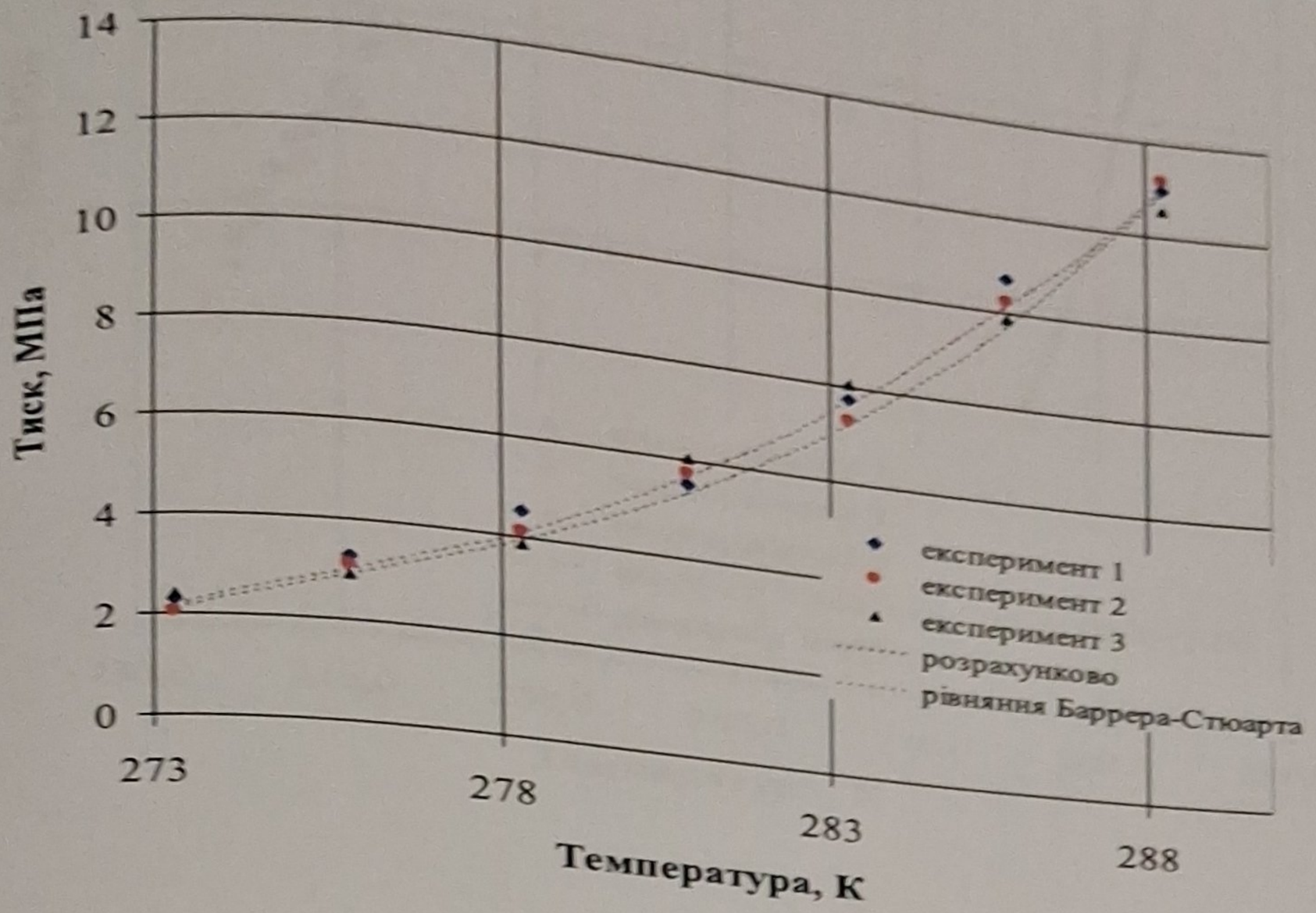
Отримані залежності апроксимовано методом найменших квадратів та визначено емпіричні коефіцієнти (табл. 3.5) для рівняння рівноважної кривої *P-T*.

Таблиця 3.5 – Результати регресійного аналізу для досліджуваних систем (рівні істотності $\alpha = 0,05$)

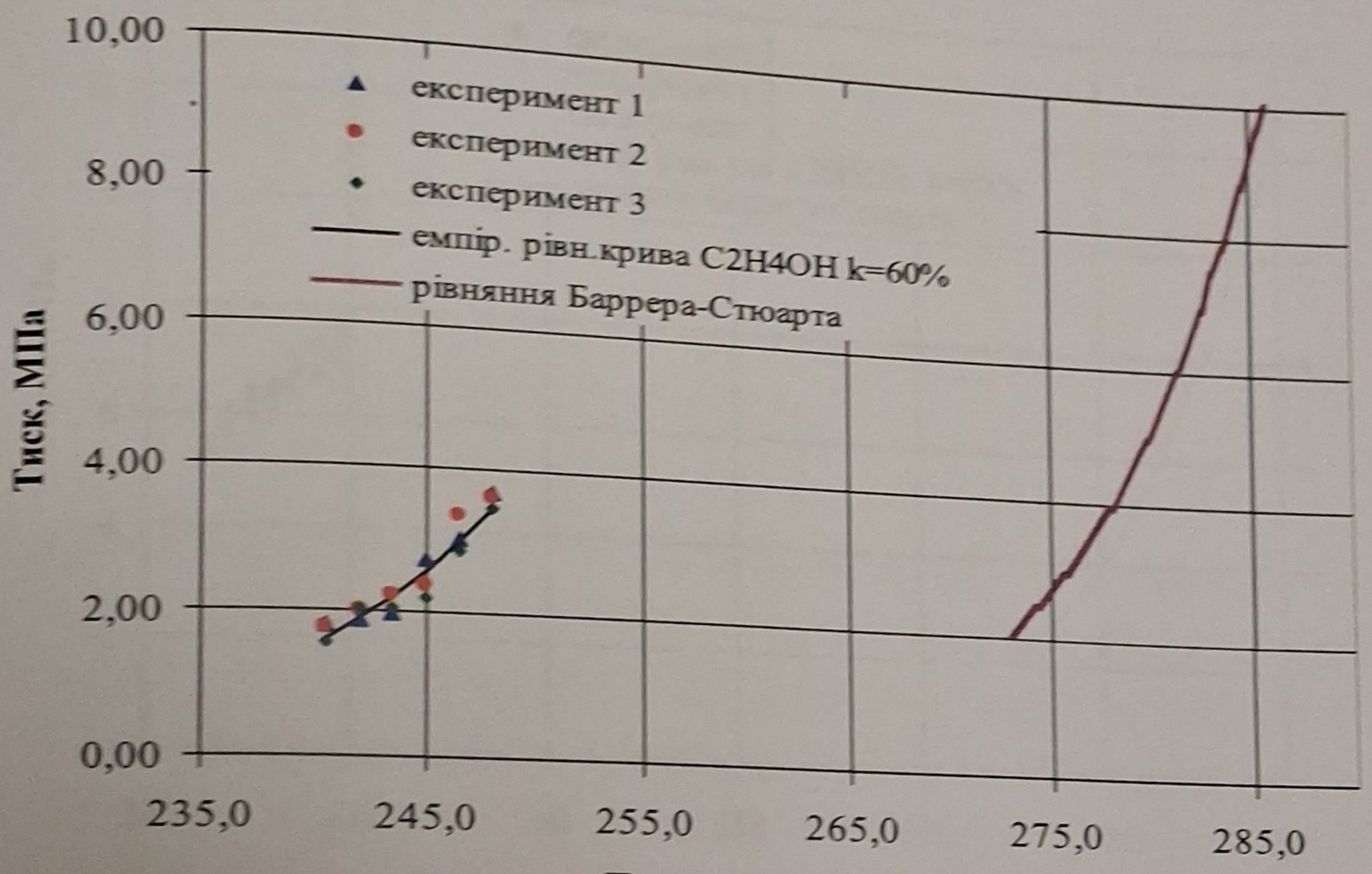
№ з/п	Досліджувані системи	Регресійний аналіз			
		Коефіцієнт детермінації, R	Емпіричні рівняння	Критерій F	
				розрахунок	табличне F (α; m; n-m-1)
1	«Природний газ – дистильована вода – газові гідрати»	0,98	$\ln P = -9523,9\frac{1}{T} + 35,59$	8779,96	4,67
2	«Природний газ – 60% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»	0,94	$\ln P = -6204,04\frac{1}{T} + 26,23$	151,83	5,32
3	«Природний газ – 70% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»	0,90	$\ln P = -3750,84\frac{1}{T} + 17,17$	88,09	4,96
4	«Природний газ – 80% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»	0,88	$\ln P = -2176,87\frac{1}{T} + 11,10$	32,77	5,99
5	«Природний газ – 60% водний розчин CH_3OH – газові гідрати»	0,85	$\ln P = -6031,27\frac{1}{T} + 27,31$	72,10	5,59
6	«Природний газ – 70% водний розчин CH_3OH – газові гідрати»	0,86	$\ln P = -880,48\frac{1}{T} + 5,91$	142,41	10,19

Узгодженість отриманих рівнянь регресії та фактичних даних спостережень можна перевірити статистично шляхом застосування F-критерію. Очевидно, у всіх випадках розрахунковий критерій F виявився вищим за табличні значення F (табл.5). Тому усі емпіричні коефіцієнти ***a*** та ***b***, розраховані за допомогою методу найменших квадратів, оцінюються як істинні. Пряму оцінку якості апроксимації рівняння регресії дає коефіцієнт детермінації чи кореляції (у випадку простої лінійної моделі). Ці коефіцієнти вказують на частку мінливості величини P, яка визначається рівнянням

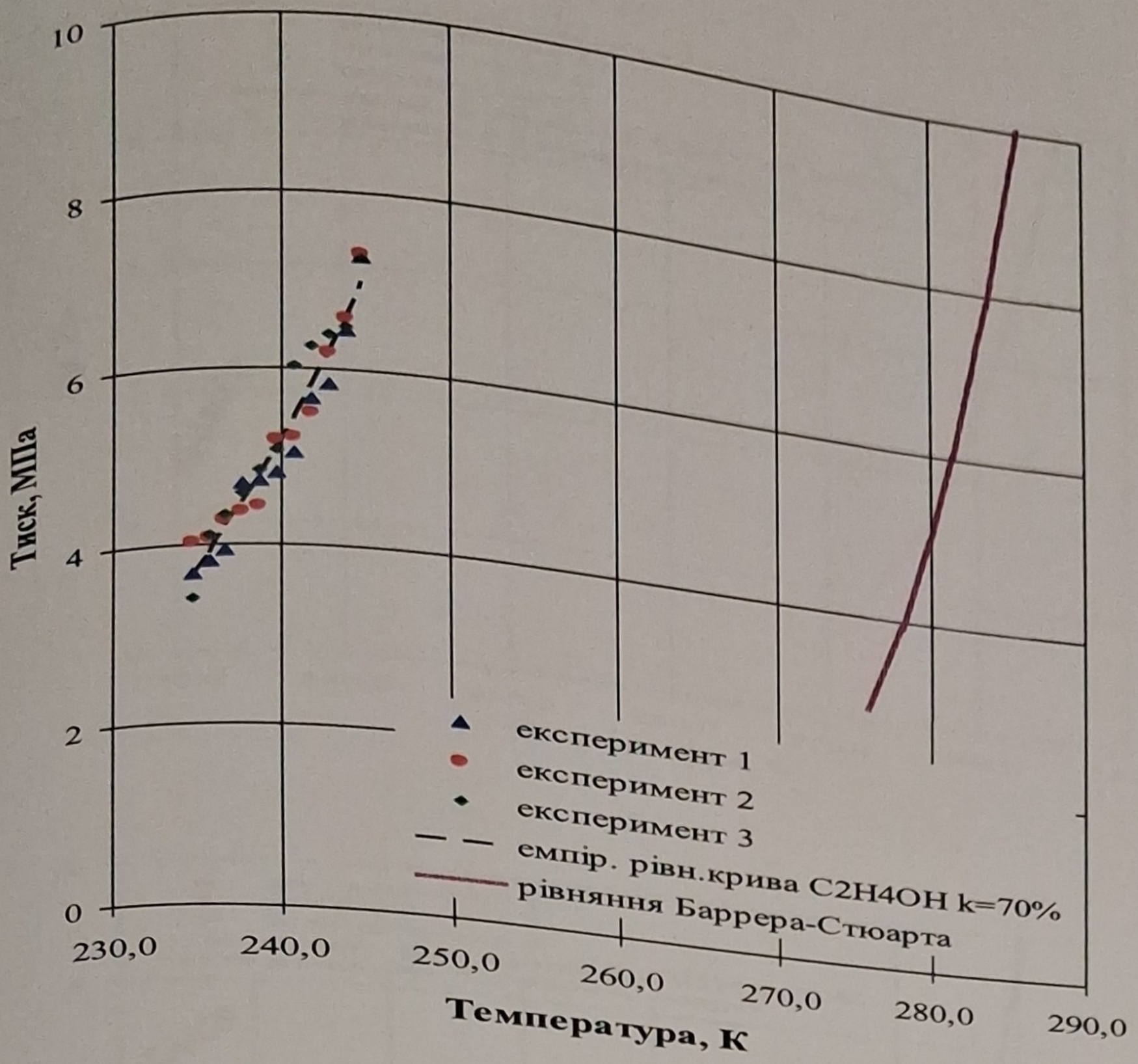
регресії. Оскільки всі коефіцієнти детермінації з таблиці 5 R≈1, то це свідчить про високу якість апроксимації моделі та придатність моделей для подальшого використання і прогнозування Р. На основі експериментальних даних побудовано графіки залежності рівноважних тисків від температури утворення газових гідратів (рис. 3.11).



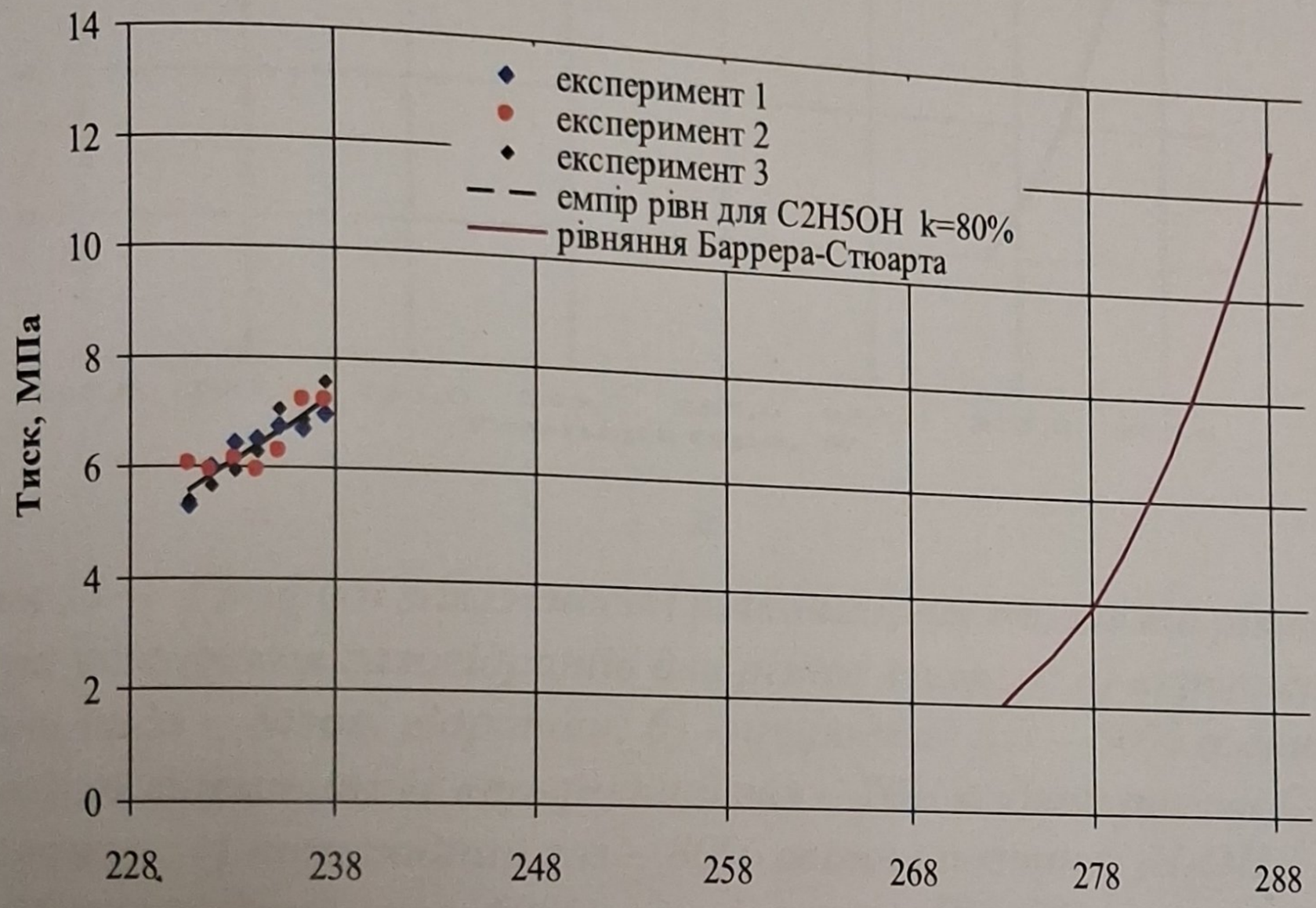
а



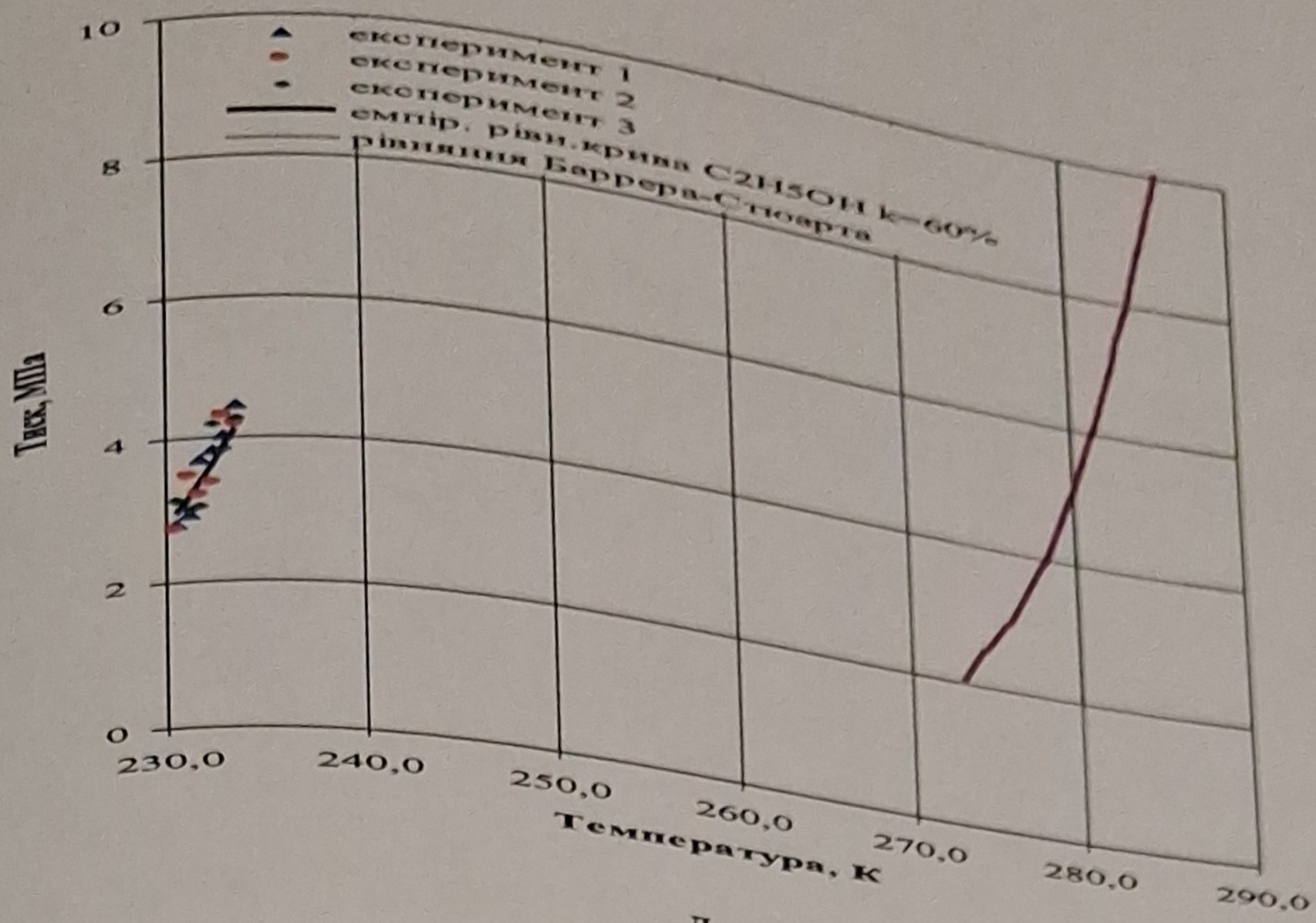
б


10
8
6
4
2
0
Тиск, МПа
230,0
240,0
250,0
260,0
270,0
280,0
290,0
Температура, К
експеримент 1
експеримент 2
експеримент 3
емпір. рівн.крива C2H4OH k=70%
рівняння Баррера-Стюарта

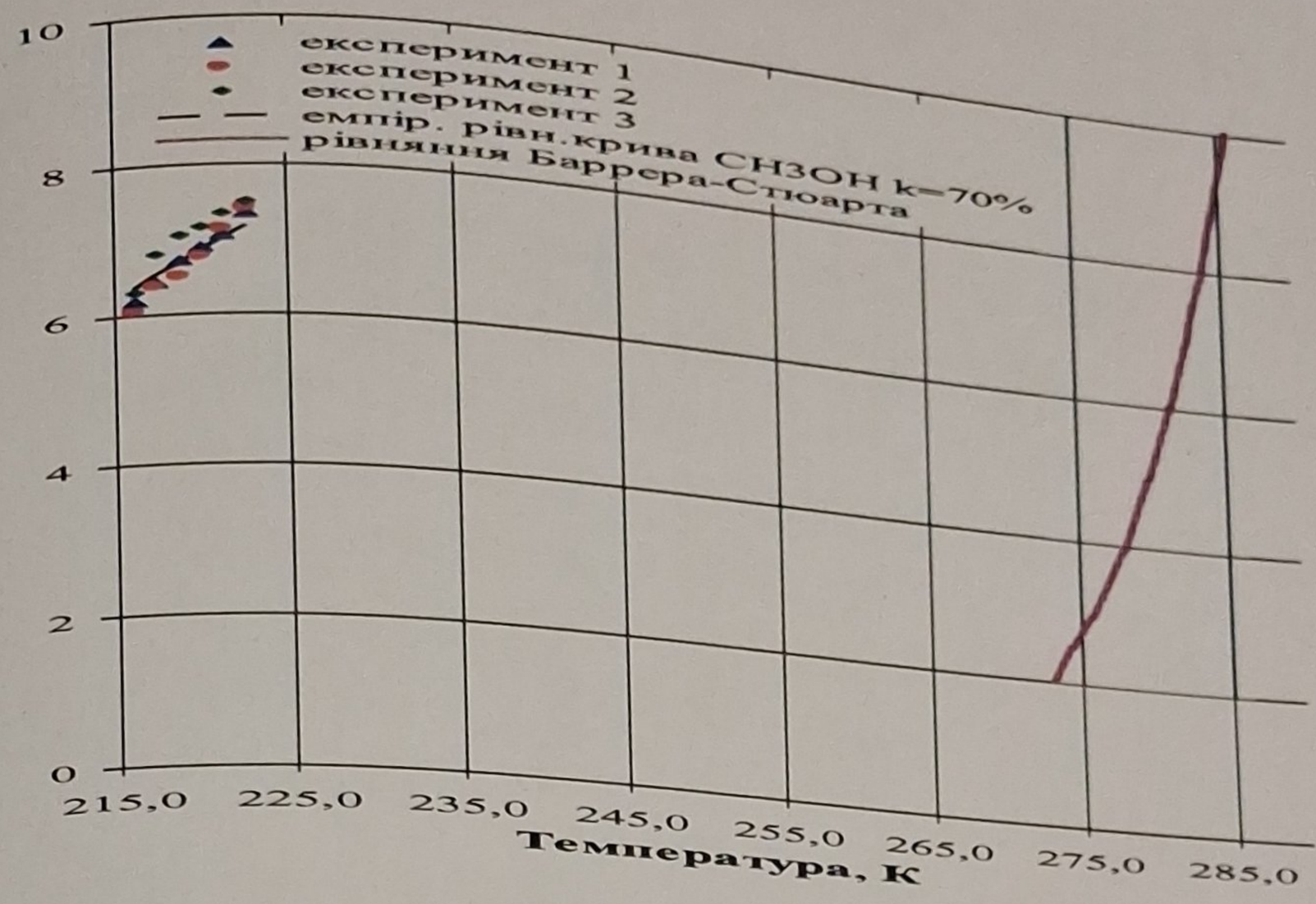
В


14
12
10
8
6
4
2
0
Тиск, МПа
228
238
248
258
268
278
288
Температура, К
експеримент 1
експеримент 2
експеримент 3
емпір рівн для C2H5OH k=80%
рівняння Баррера-Стюарта

Г



Д



е

Рисунок 11 – Графіки залежності рівноважних тисків від рівноважної температури утворення газогідратів для різних систем: а) «природний газ – дистильована вода – газові гідрати»; б) «природний газ – 60% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»; в) «природний газ – 70% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»; г) «природний газ – 80% водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати»; д) «природний газ – 60% водний розчин CH_3OH – газові гідрати»; е) «природний газ – 70% водний розчин CH_3OH – газові гідрати»

3.4. Висновки до розділу III

1. Проведено експериментальні дослідження по встановленню рівноважних параметрів гідратоутворення природного газу типового складу і водних розчинів метанолу і етанолу в широкому діапазоні концентрацій.

2. Для природного газу складу: CH_4 – 90,73%, C_2H_6 – 5,31%, C_3H_8 – 1,28%, C_4H_{10} – 0,55%, C_5H_{12} – 0,34, CO_2 – 0,32%, N_2 – 01,47% та систем «природний газ – водний розчин CH_3OH – газові гідрати» та «природний газ – водний розчин C_2H_5OH – газові гідрати» концентрацій 60 і 70% об. для метанолу та 60, 70, 80% об. для етанолу на основі експериментальних даних побудовано графіки залежностей рівноважних тисків від рівноважних температур гідратутворення.

3. Виконано дисперсійний, кореляційний та регресійний аналіз отриманих експериментальних даних. Коефіцієнти кореляції та детермінації близькі до 1, що свідчить про високу якість апроксимації емпіричних рівнянь.

Розділ IV. ПОРІВНЯННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ МЕТАНОЛУ І ЕТАНОЛУ ЯК ІНГІБІТОРІВ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ

4.1. Визначення рівноважних термобаричних параметрів гідратоутворення за формулою Баррера-Стюарта

Для перевірки отриманого результату експерименту для рівноважної кривої без застосування інгібітору гідратоутворення методом розрахунку було побудовано рівноважну криву газу обраного складу (рис. 4.1). Використано формулу Баррера – Стюарта [69]:

$$T_p = 18,47(1+lgP) - B \text{ для } T_p > 0\ ^0C$$
$$T_p = -58,5(1+lgP) - B_1 \text{ для } T_p < 0\ ^0C. \quad (4.1)$$

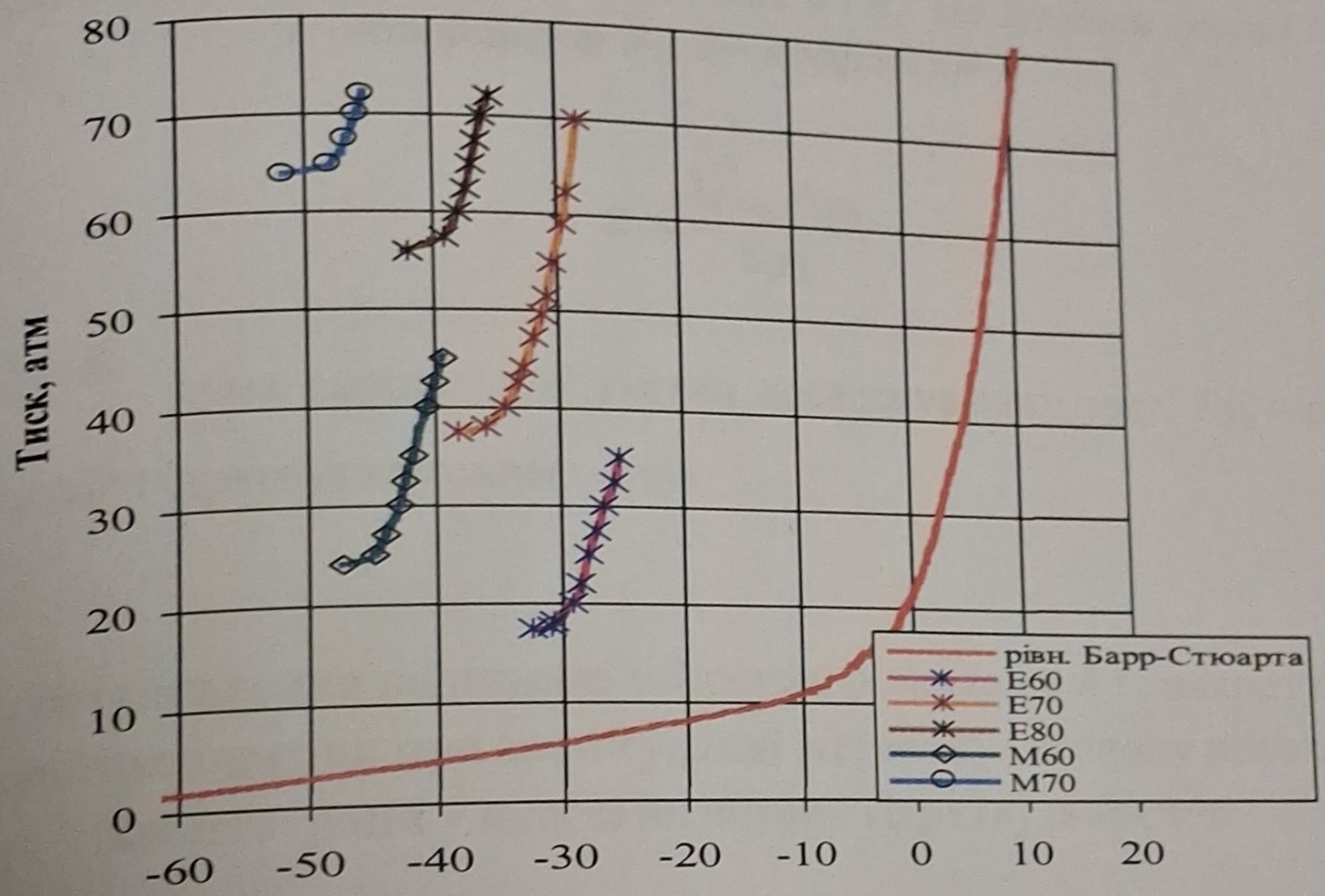


Рисунок 4.1 – Емпіричні рівноважні криві гідратоутворення та отримана за рівнянням Баррера-Стюарта

Коефіцієнти B і B_1 залежать від густини гідратоутворюючих компонентів газу і визначаються за допомогою графіка (рис. 4.2)

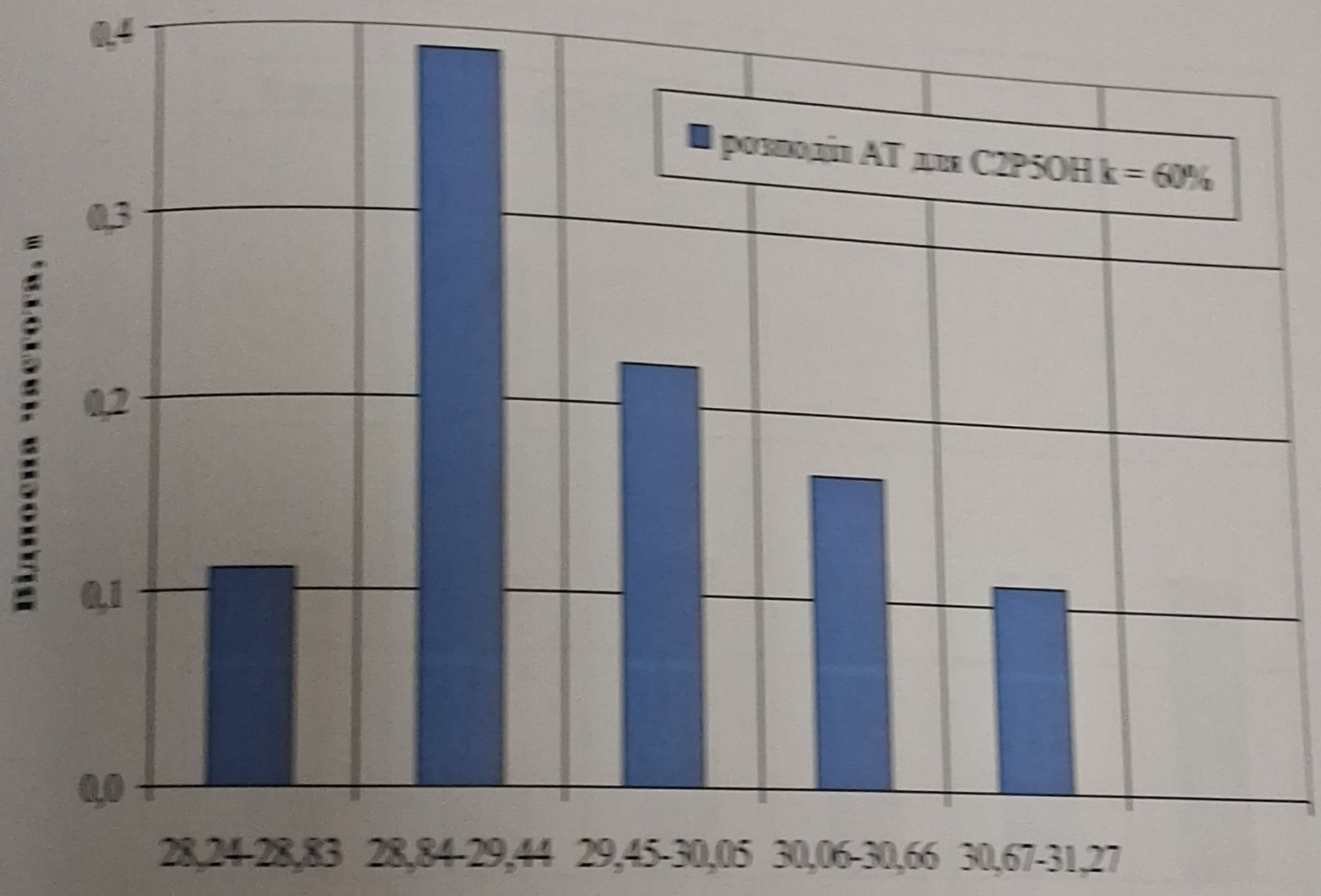
Таблиця 4.1. Зміна Δt для етанолу і метанолу залежно від концентрації

№ з/п	Концентрація інгібітору гідратоутворення	Зміщення рівноважної кривої після застосування інгібіторів гідратоутворення, Δt			
		1 експер.	2 експер.	3 експер.	P, МПа
1	Етанол, k = 60%	31,29	30,88	29,90	1,58
		30,05	30,42	30,54	1,86
		28,88	29,73	29,20	2,17
		30,00	28,86	28,23	2,54
		29,33	30,30	28,81	2,96
		29,41	29,24	28,92	3,45
2	Етанол, k =70%	42,59	43,32	42,66	3,65
		41,91	42,42	42,48	3,90
		41,16	41,80	41,93	4,20
		41,54	40,97	41,36	4,46
		40,60	40,08	40,79	4,77
		39,76	40,33	40,16	5,09
		39,13	39,38	40,54	5,43
		39,03	39,09	39,78	5,79
		38,94	38,99	39,02	6,17
		38,07	38,96	38,13	6,57
		38,06	38,10	38,05	7,00
3	Етанол, k =80%	49,42	50,47	49,57	5,56
		49,33	48,79	48,84	5,81
		48,77	47,95	48,67	6,08
		47,78	47,17	47,99	6,35
		46,93	46,40	47,29	6,63
		45,80	46,16	45,99	6,92
		45,01	45,27	45,67	7,22
4	Метанол, k =60%	44,60	44,43	45,29	2,95
		44,31	45,51	45,10	3,16
		45,61	45,21	45,07	3,38
		45,31	45,19	45,23	3,61
		45,12	45,28	45,14	3,86
		45,33	45,08	44,98	4,13
5	Метанол, k =70%	65,35	65,17	65,52	6,36
		64,37	64,31	64,37	6,51
		63,41	63,17	63,40	6,67
		62,32	62,17	62,32	6,83
		61,32	61,30	61,64	7,00
		60,24	60,31	61,29	7,16

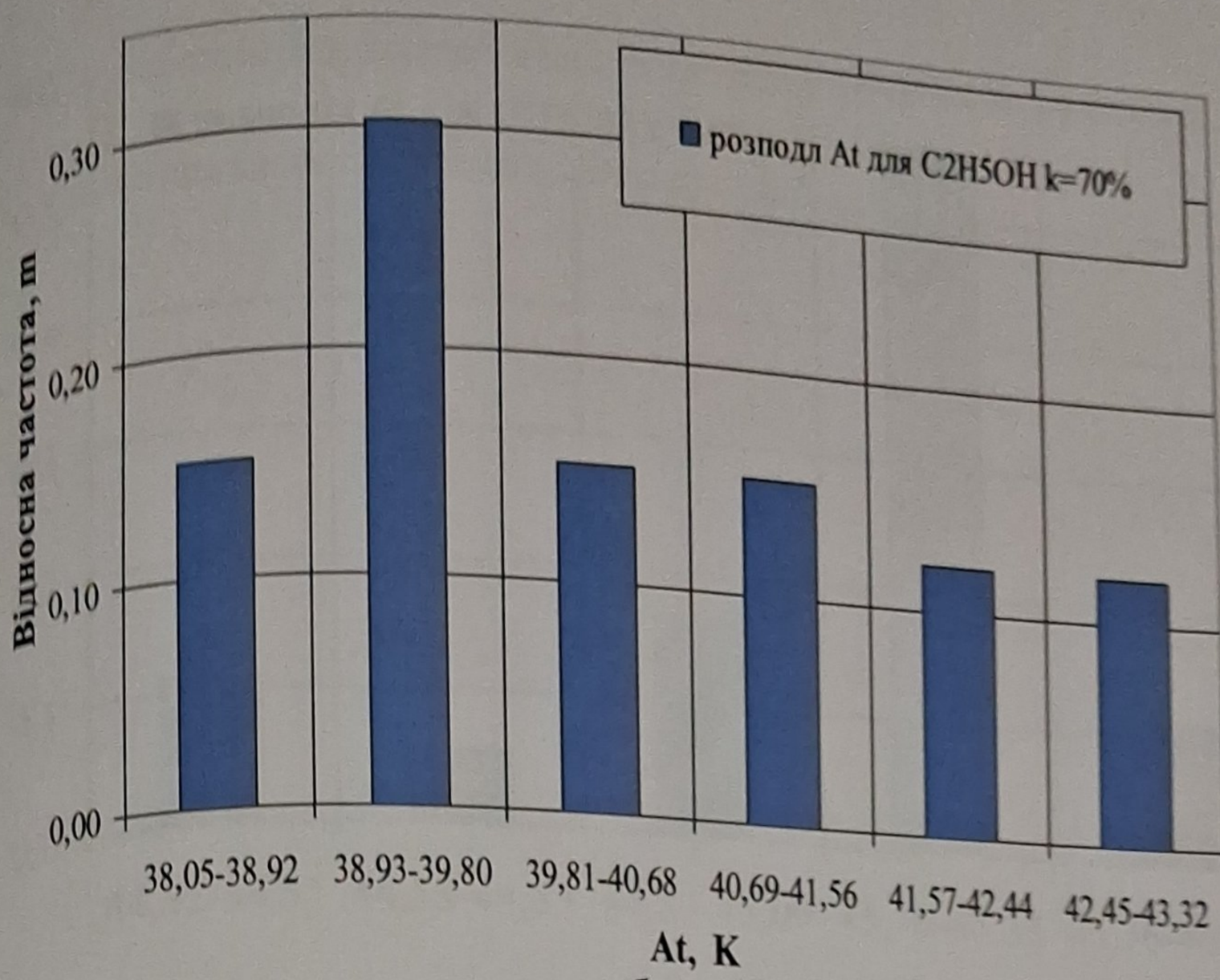
Дані роботи 4.1 свідчать, що для різних концентрацій k_2 (метанолу і ацетону) значення Δt у всіх випадках різні. Але для кожного k_2 ці значення різняться за значенням. Шляхом статистичної обробки визначено залежності $k = f(\Delta t)$.

Виконаємо первинну обробку отриманих експериментальних даних Δt. Основою для обробки отриманої сукупності є закон розподілу випадкових величин (зв'язок між можливими випадковими величинами та їх ймовірностями).

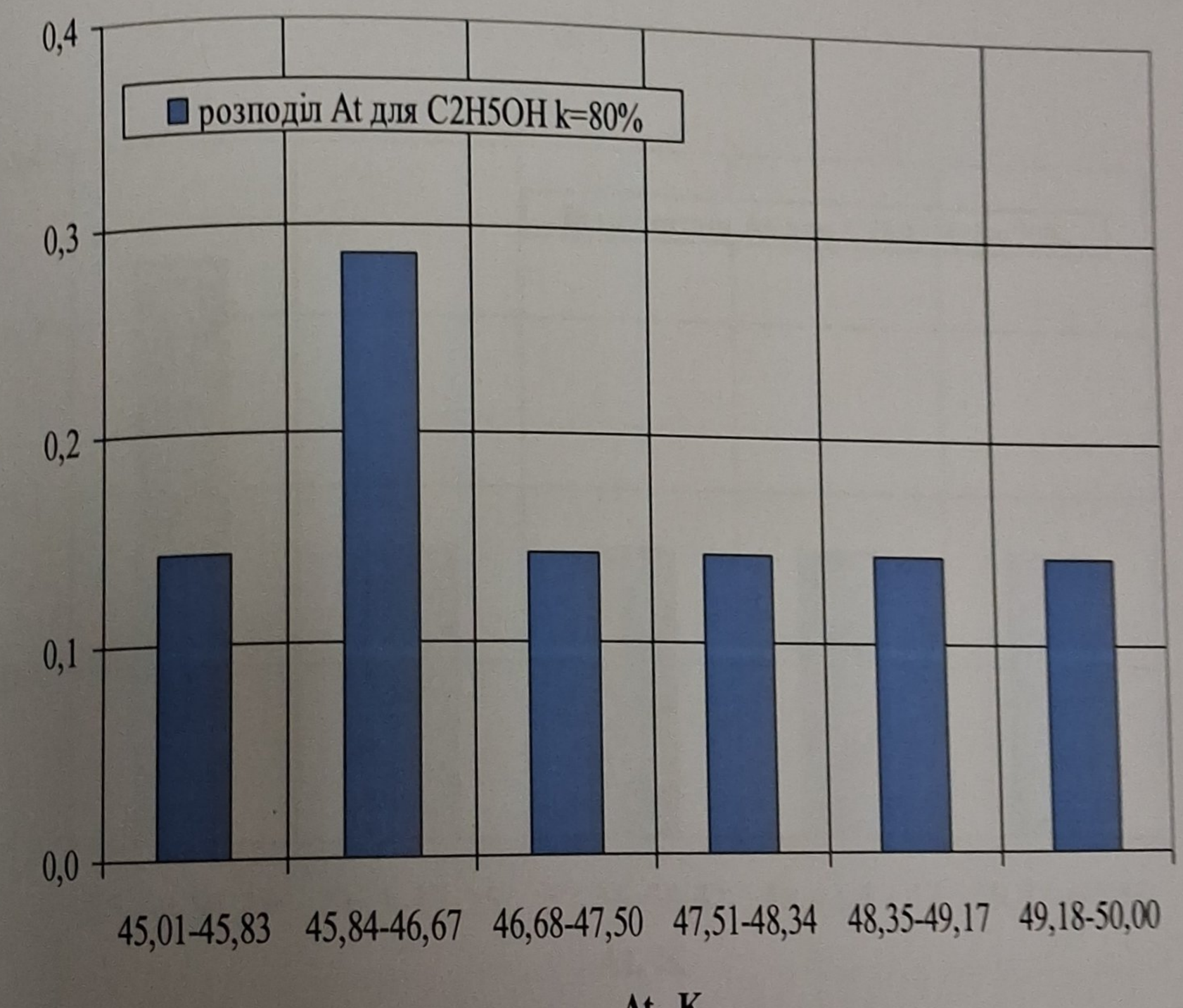
Для відображення закону розподілу неперервної випадкової величини складено статистичні ряди – таблицю, в якій наводяться згруповані інтервали значень величини Δt, і на її основі побудовано гістограми (рис. 4.3).



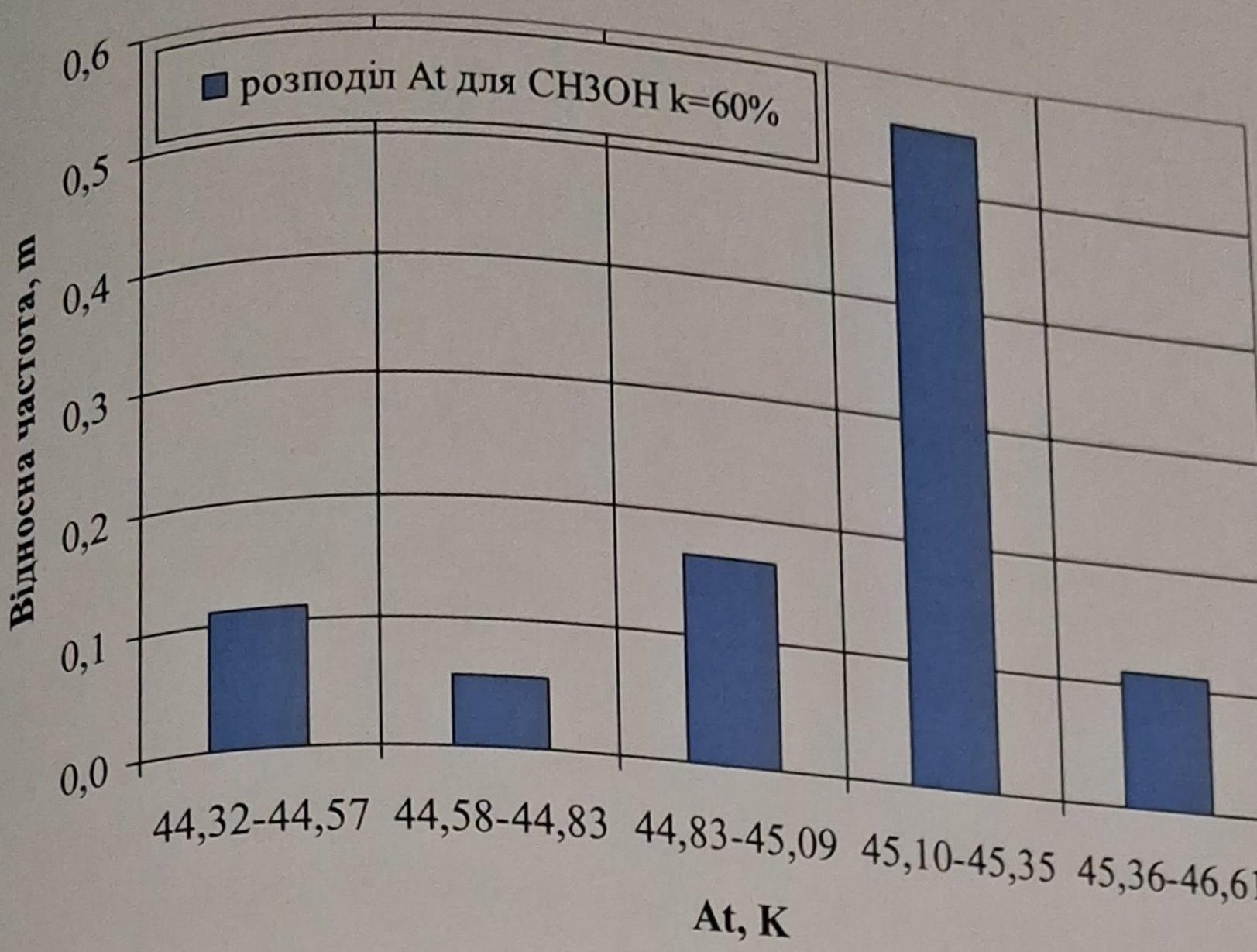
а


розподл At для C2H5OH k=70%
Відносна частота, m
0,30
0,20
0,10
0,00
38,05-38,92
38,93-39,80
39,81-40,68
40,69-41,56
41,57-42,44
42,45-43,32
At, K

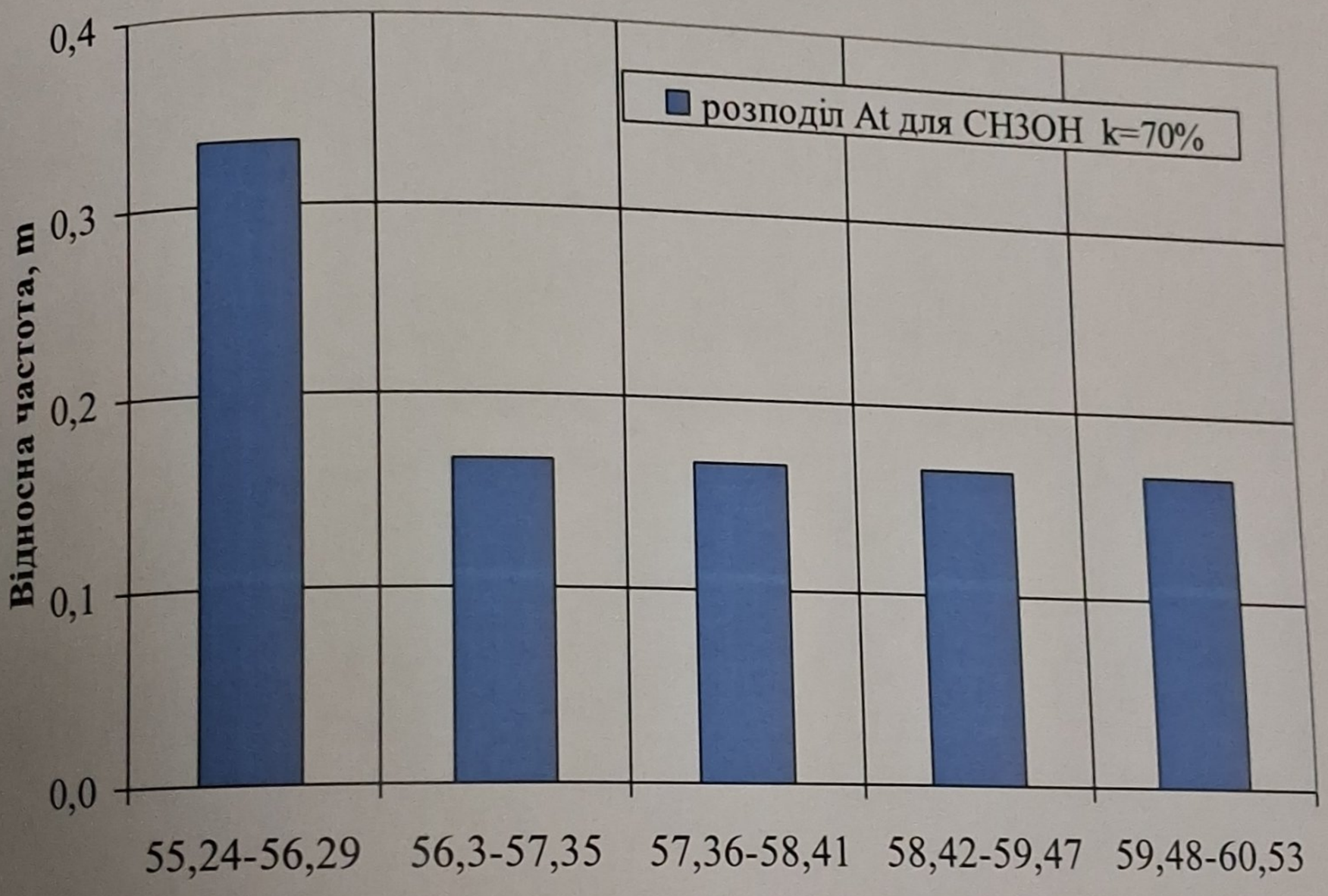
б


розподіл At для C2H5OH k=80%
Відносна частота, m
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
45,01-45,83
45,84-46,67
46,68-47,50
47,51-48,34
48,35-49,17
49,18-50,00
At, K

в



г



д

Рисунок 4.3 – Гістограми розподілу Δt:
а) при застосуванні етанолу k = 60%;
б) при застосуванні етанолу k = 70%; в) *при застосуванні етанолу k* = 80%;
г) при застосуванні метанолу k = 60%; *д) при застосуванні етанолу k* = 70%

Як видно із гістограм, для метанолу із концентрацією 60% Δt лежить у межах 45,1-45,35 °С, для 70% 55,24-56,29 °С. Для етанолу Δt складає: 28,84-29,44 (для 60%), 38,93-39,8 (для 70%) і 45,84-46,67 (для 80%).

Далі було виконано дисперсійний аналіз отриманих даних. Для всіх досліджуваних систем критерій Фішера виявився вищим за критичний $F > F_{кр}$ (табл.4.2), що дає можливість підтвердити наявність істотного впливу концентрації інгібіторів гідратоутворення (метанолу чи етанолу) на величину зміщення рівноважної кривої утворення газових гідратів.

Кореляційний аналіз, а саме визначені коефіцієнти кореляції R та k. Статистична перевірка коефіцієнта кореляції R за допомогою t – критерію показала істотність встановлених коефіцієнтів кореляції R (табл.4.2).

У всіх випадках коефіцієнт кореляції R додатній, тому зв'язки між факторами прямі. При зростанні концентрації метанолу чи етанолу у досліджуваній системі зростає Δt. Оскільки у всіх випадках R близькі до 1, то досліджувані зв'язки достатньо сильні.

Коефіцієнти варіації ν або відхилення отриманих експериментальних значень від середнього значення для всіх експериментів у межах 7,5 - 4,35%, що лежить у межах допустимого.

Для порівняння було проведено аналіз літературних джерел. Досліджувалися питання застосування метанолу як інгібітору гідратоутворення з різними його концентраціями. Найбільш подібний експеримент було проведено з природним газом типового складу у якості газу-гідратоутворювача. При цьому досліджувалися концентрації метанолу від 10% до 60%.

Як свідчать графіки (рис. 4.4), Δt у випадку найвищої концентрації інгібітору (60%) склала близько 45°С, що досить добре узгоджується з нашими експериментальними даними (45,1 - 45,35 °С).

Таблиця 4.2. Отримані результати дисперсійного та кореляційного аналізу для досліджуваних систем (рівні істотності $\alpha = 0,05$)

№ з/п	Параметри	Із застосуванням етанолу	Із застосуванням метанолу
1	Критерій Фішера, F	783,1	1895,6
2	$F_{критичне}$	3,070	4,080
3	t – критерій	33,82	43,54
4	$t_{кр}$	1,667	1,697
5	Коефіцієнт кореляції, R	0,97	0,98
6	Коефіцієнт варіації, ν	3,3	2,7

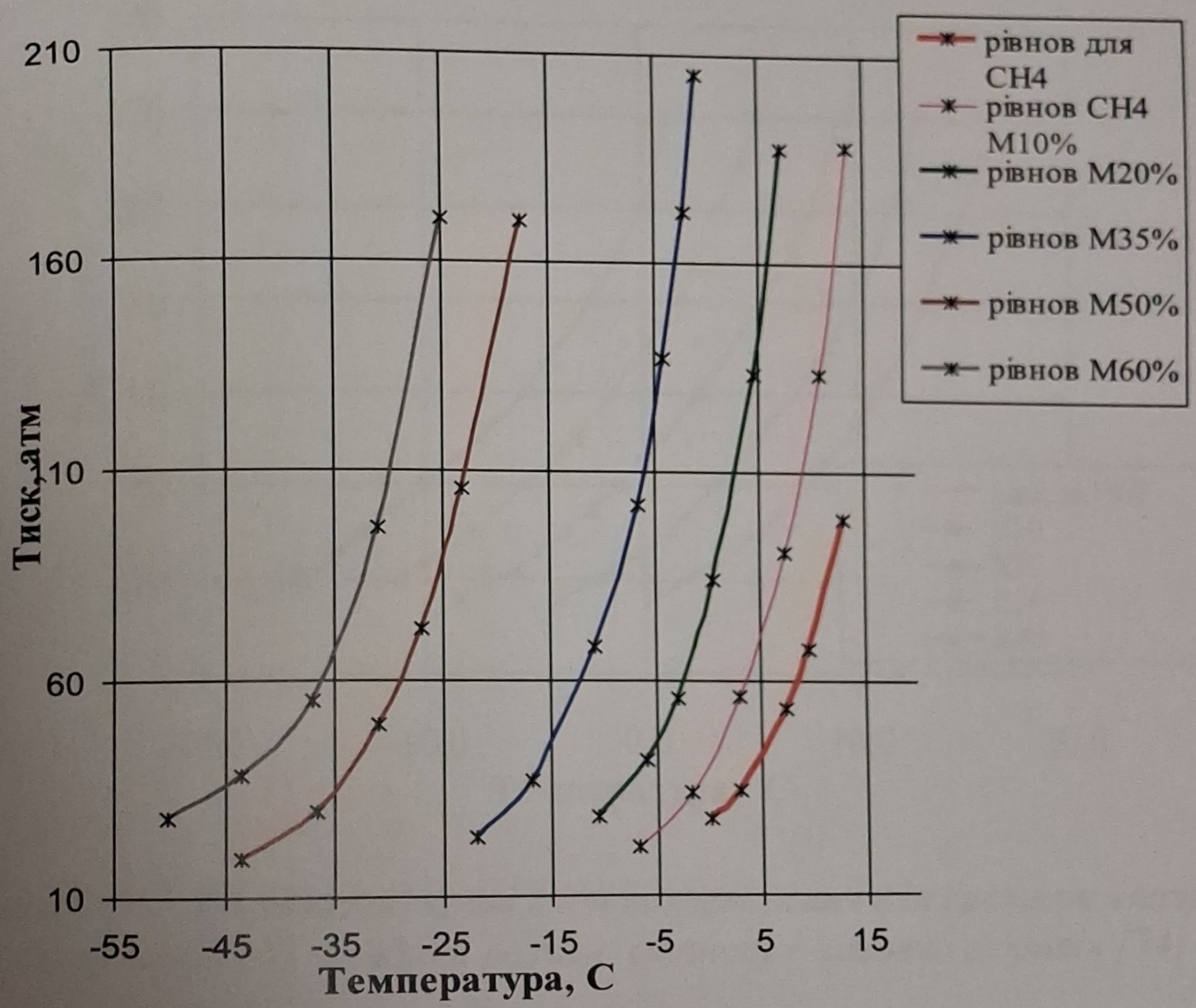


Рисунок 4.4 – Рівноважні криві гідратоутворення для систем «метан – водний розчин метанолу – газовий гідрат» [70]

В ході вивчення літературних джерел по застосуванню етанолу як інгібітору не було знайдено опису експериментів із використанням етанолу високих концентрацій, а саме 60-80%. Це не дозволило виконати порівняльний аналіз наших експериментальних даних з іншими.

Було знайдено експериментальні дані про застосування у якості інгібітору розчину етанолу 10-40% (у якості газу-гідратоутворювача використовували попутний нафтовий газ [71 – 74]) та 10-20% CO_2 [65, 75]).

При порівнянні літературних даних для метанолу та етанолу однакових концентрацій (рис. 7) та (рис. 8) встановлено, наприклад, що Δt для 20% концентрації водних розчинів CH_3OH і C_2H_5OH складають 11 і 8°С, відповідно, для 40% концентрації водних розчинів CH_3OH і C_2H_5OH – 18 і 24 °С. Це підтверджує відому інформацію про вищу ефективність метанолу у порівнянні з етанолом.

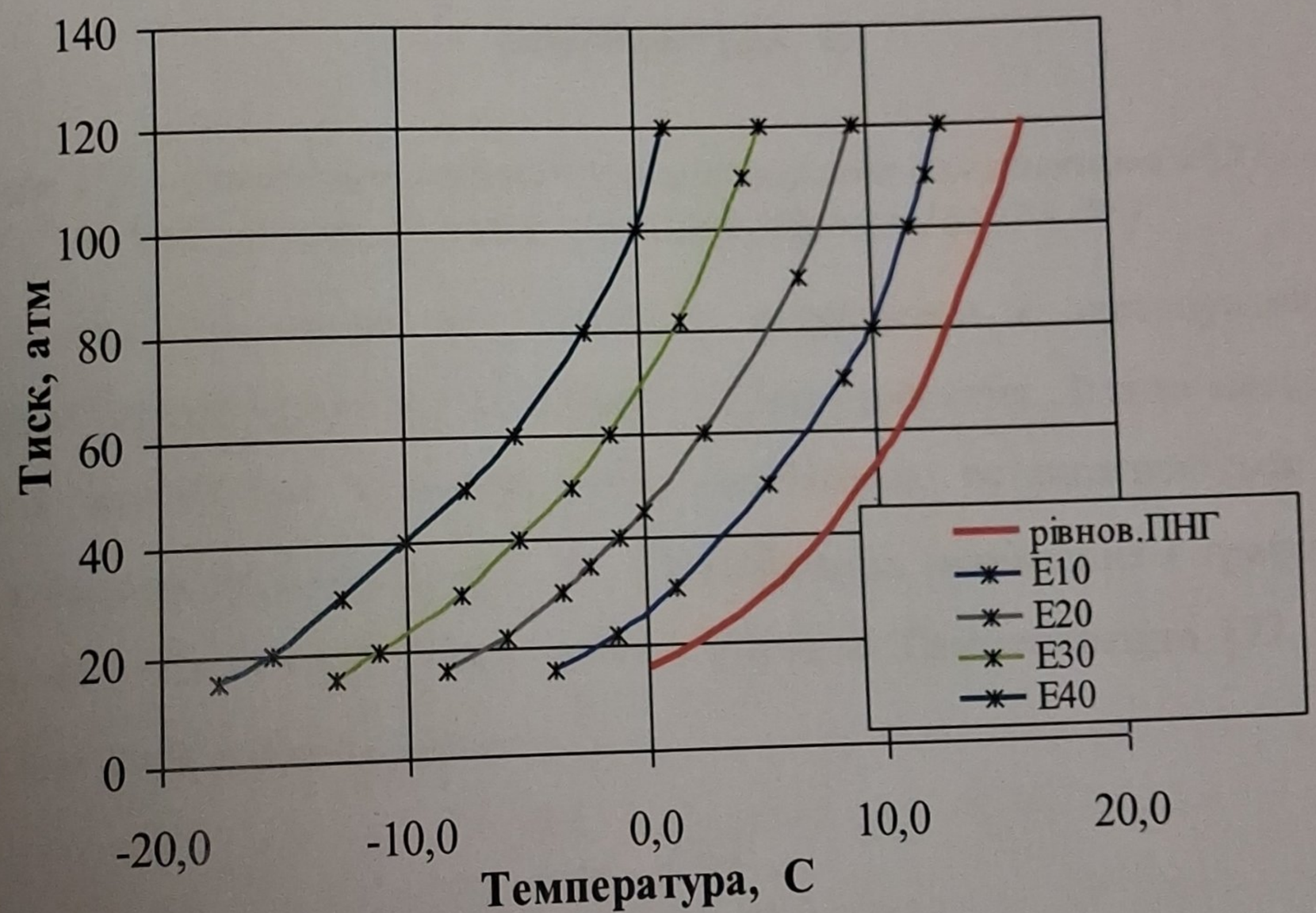


Рисунок 4.5 – Рівноважні криві гідратоутворення для системи «попутний нафтовий газ – водний розчин етанолу – газовий гідрат» [74]

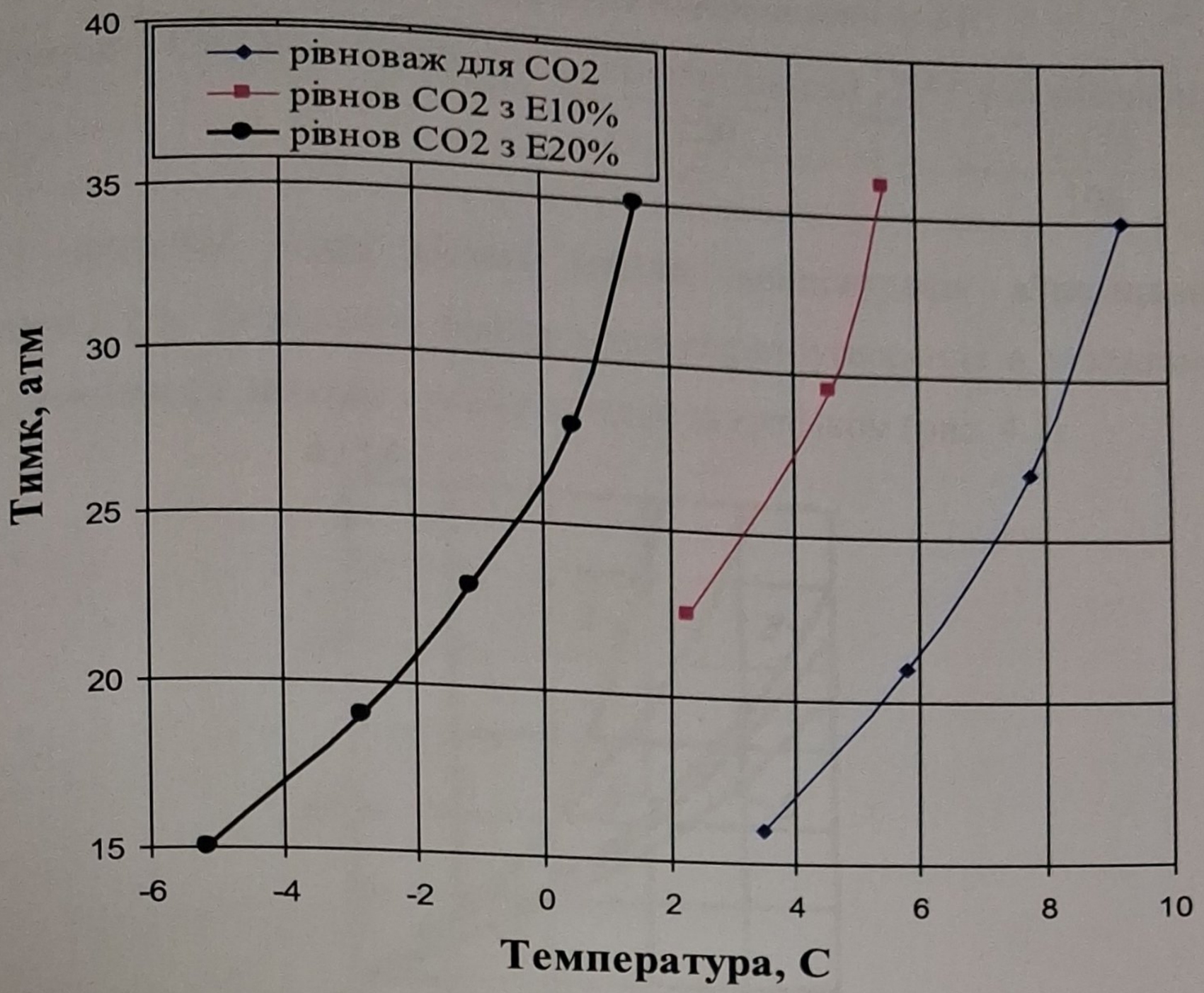


Рисунок 4.6 – Рівноважні криві гідратоутворення для системи «CO_2 – водний розчин етанолу – газовий гідрат» [65, 73, 75]

Як відомо, на даний час найбільш актуальним є застосування у виробництві термодинамічних інгібіторів гідратоутворення. Згідно методики визначення необхідної кількості таких інгібіторів, встановлюються або необхідна його концентрація, або Δt. Способами їх визначення є графічний (рис. 4.7) чи аналітичний (розрахункова формула Гаммершмідта [72, 76]). Формула має наступний вигляд:

$$C_2 = 100\frac{M\Delta t}{M\Delta t + k}, \qquad (4.4)$$

де C_2 – залишкова концентрація водного розчину інгібітору; M – молекулярна маса інгібітору гідратоутворення; k – емпіричний коефіцієнт залежний від типу інгібітору.

Таблиця 4.3 – Значення коефіцієнтів M і K

Коефіцієнти	CH_3OH (метанол)	ЕГ (етиленгліколь)	ДЕГ (діетиленгліколь)
K	1295	1220	2430
M	32	62	106

У випадку, коли відома масова концентрація відпрацьованого інгібітору C_2, то пониження температури гідратоутворення в залежності від його концентрації Δt може бути визначено за графіком (рис. 4.7).

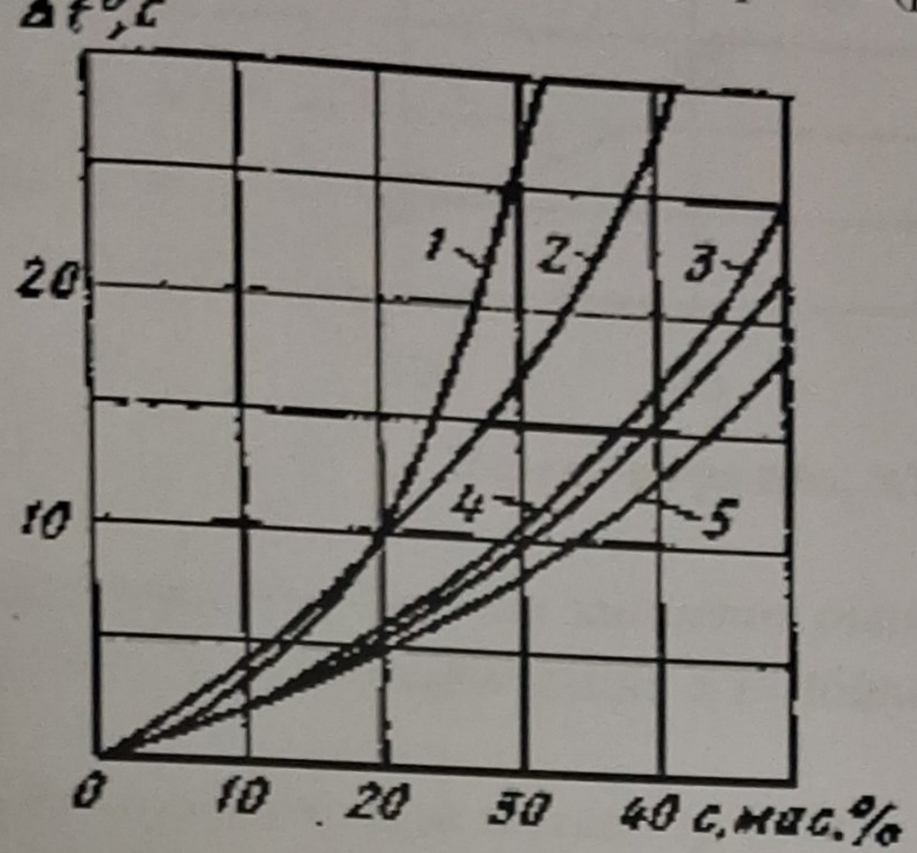


Рисунок 4.7 – Зниження температури гідратоутворення залежно від концентрації відпрацьованого інгібітору: 1 – $CaCl_2$; 2 – CH_3OH; 3 – ТЕГ; 4 – ДЕГ; 5 – ЕГ [76 - 79]

Такі способи визначення *Δt* та *x* застосовують і для метанолу, який на сьогодні є найбільш популярним і масово застосовується у процесі експлуатації свердловин та транспортуванні природного газу, нафти та газового конденсату.

Але у відомих джерелах наведено дані рівноважних параметрів гідратоутвлрення для концентрації метанолу не вище 42% мас. (рис. 4.7, 4.8). Розрахунок за відомою формулою (4.3) для концентрацій вище за 40% показало значне відхилення від експериментальних даних усіх авторів (рис. 4.8). Наші експериментальні дані для концентрацій 60% та 70% близькі за значеннями до інших авторів, але також мають значне відхиляються від розрахованих за формулою (4.3).

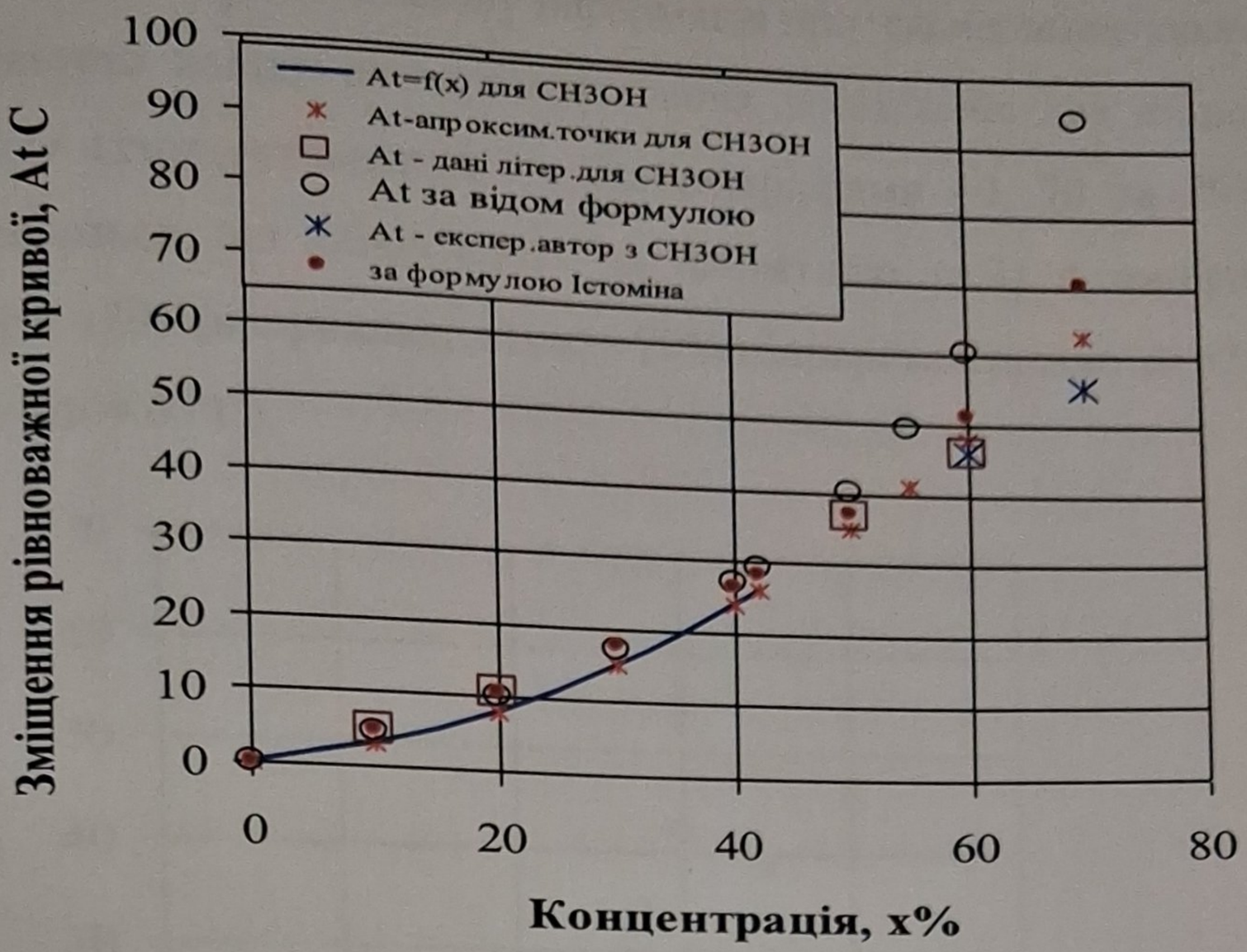


Рисунок 4.8 – Залежність величини зміщення рівноважної кривої гідратоутворення Δt від концентрації x інгібітору метанолу

Отже, для високих концентрацій метанолу (вище за 50%) розрахункові обчислення за формулою (4.3) [72] значно перевищують експериментальні. Наприклад, для x = 70% за формулою Δt = 95°C, а експериментально Δt = 55,45°C.

Оскільки у промисловості етанол не застосовується у якості інгібітору гідратоутворення, тому інструкція по застосуванню інгібіторів не містить значення емпіричного коефіцієнта k для етанолу на відміну від інших відомих термодинамічних інгібіторів. У [72] повідомлялося, що згідно з Гаммершмідтом (1949) емпіричні коефіцієнти k для метанолу та етанолу близькі за значеннями. Тому для обчислення брали $k_{метанол} = k_{етанол} = 1295$. Дані зміщення рівноважної кривої гідратоутворення Δt у межах 10-40% концентрації для попутного нафтового газу та вуглекислого газу дають допустимі відхилення від розрахункових (за формулою 4.3). Відхилення складають 1-1,5 °C для малих концентрацій етанолу (рис. 4.9).

Для вищих концентрацій етанолу інформація про експериментальні дані відсутня. Результати наших експериментальних досліджень для етанолу, в якості інгібітору гідратоутворення і з концентраціями 60, 70 та 80% об. значно відрізняються від обчислених за формулою (4.3) з емпіричним коефіцієнтом $k = 1295$ (наприклад, для $x = 70\%$ експериментально Δt =39,5°С, а за формулою -Δt = 65°С).

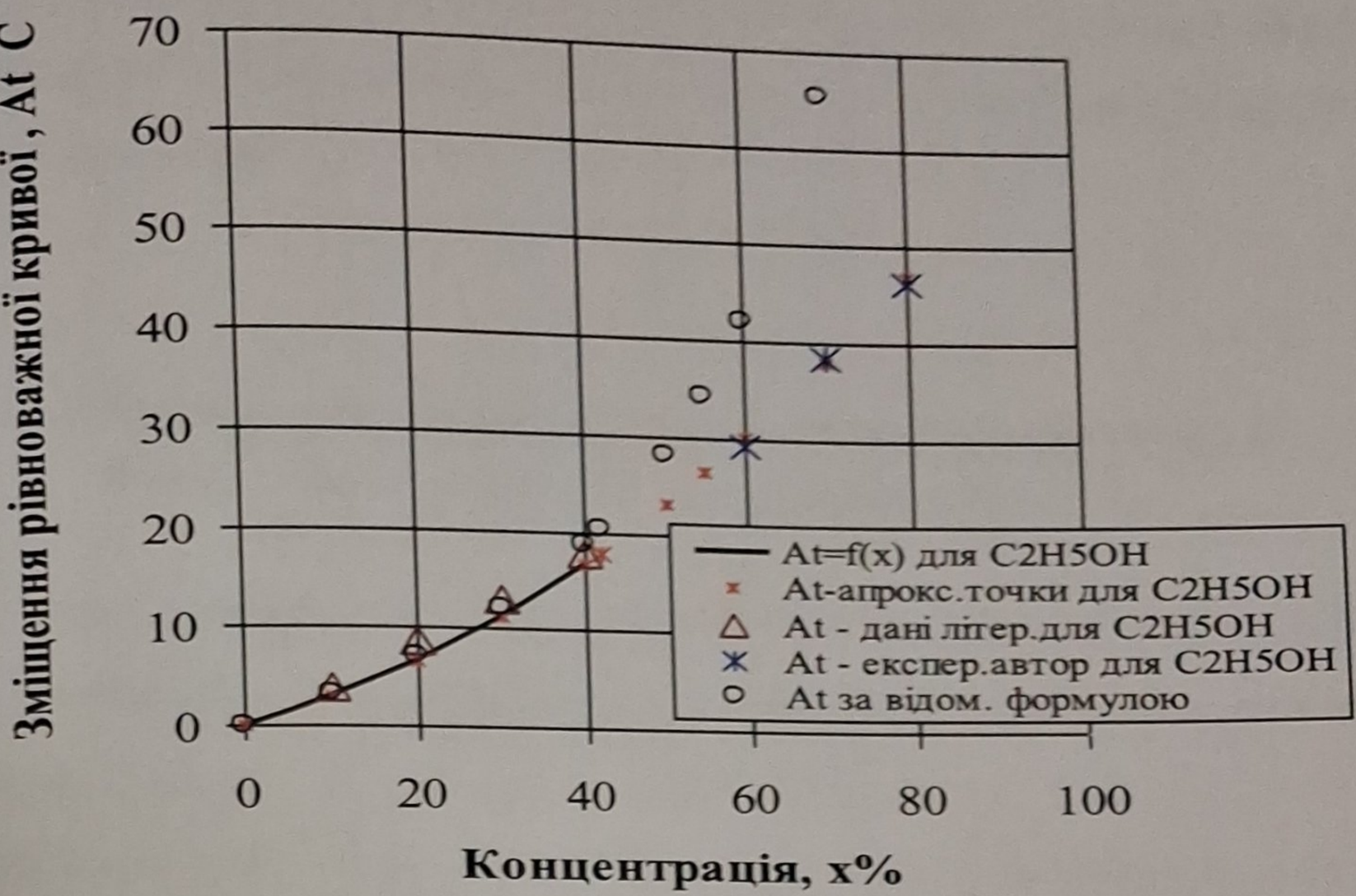


Рисунок 4.9 – Залежність величини зміщення рівноважної кривої гідратоутворення Δt від концентрації x інгібітору етанолу

Для побудови емпіричного рівняння залежності величини зміщення рівноважної кривої Δt від концентрації етанолу у його водному розчині x було використано дані різних авторів (для x = 10-40% об. етанолу) та наші експериментальні дані (для $x = 60$, 70 та 80% об.). Далі шляхом регресійного аналізу встановлено математичну залежність (рівняння) між вказаними параметрами. Отримана аналітична залежність на основі якої можна виконувати розрахунки Δt для розчинів інгібітору гідратоутворення етанолу різної концентрації і встановити рівноважні термодинамічні параметри для різних концентрацій:

$$\Delta t = 0{,}003x^2 + 0{,}3157x \,. \qquad (4.5)$$

Істинність визначеного емпіричного рівняння підтверджено коефіцієнтом кореляції $R = 0{,}98$, що свідчить про високу якість апроксимації та придатність рівняння для подальшого використання.

Узгодженість отриманого рівняння регресії та фактичних даних перевірено статистично шляхом застосування F-критерію. Розрахунковий критерій $F = 864$ виявився вищим за табличні значення $F_{кр}$. Тому емпіричні коефіцієнти a та b, розраховані за допомогою методу найменших квадратів, приймаються як істинні.

4.3. Відмінності морфології газових гідратів, утворених з водометанольного і водоетанольного розчинів

Як відомо, умовами утворення газових гідратів у системі «природний газ – вода» є наявність компонентів газу, конденсованої фази води і необхідних термобаричних умов.

Морфологія кристалів газових гідратів, як відомо, визначається складом газу, води, тиском, температурою та динамікою процесу росту кристалів. Виділяють три основні типи кристалів гідратів: масивні, віскерні та гелеподібні кристали.

Масивні кристали утворюються на поверхні рідини, а ростуть переважно у газовій фазі за рахунок абсорбції молекул газу та води поверхнею кристалу, що постійно росте.

Віскерні кристали формуються за рахунок надходження газу та води порами (тунелями) до основи зростаючих кристалів, переріз яких постійно змінюється.

Гелеподібні (аморфні) кристали утворюються в усьому об'ємі води, насиченої розчиненим в ній газом і характеризуються дуже високою

пористістю. В об'ємі такої гідратної маси міститься значна кількість вільної води [80].

У потоці газу в трубопроводах при температури, за умови наявності сконденсованих крапель води, зазвичай утворюються масивні чи віскерні кристали. Кристали з'являються і ростуть на поверхнях крапель води чи змоченій стінці газопроводу (індукційний період). Далі наступає період агломерації, коли вони утворюють великі спаяні між собою конгломерати, що можуть осідати на стінках трубопроводів і з часом утворювати газогідратні пробки.

Як наголошувалося вище, спирти у системі «природний газ – водний розчин нижчих спиртів» [42 – 46, 49] в діапазоні низьких концентрацій 0– 5 мол. % прискорюють процес гідратоутворення і виступають у якості їх каталізаторів. Це стосується як метанолу, так і етанолу (до 8%) [63].

Тому у випадку зниження концентрації розчину інгібітору до критичної концентрації (початок росту кристалогідратів), при застосуванні як метанолу, так і етанолу, спостерігатиметься активний гідратоутворюючий процес. Під час застосування низьких концентрацій таких термодинамічних інгібіторів чи в результаті поглинання ними сконденсованих парів води можуть з'являтися газогідратні пробки.

Але стабільність газових гідратів залежить від їх морфологічної структури. Вона є основним фактором, що визначає різні умови стабільності гідратів. Навіть при незначних розбіжностях у структурах швидкість дисоціації різна. Це стосується як природних газових гідратів, [81] так і виготовлених у лабораторних умовах.

Для встановлення морфологічних особливостей газових гідратів, утворених в лабораторії у присутності інгібіторів гідратоутворення в системах «газ – водний розчин метанолу» і «газ – водний розчин етанолу», було проаналізовано результати виконаних експериментів. Отримані газові гідрати, утворені в присутності метанолу та етанолу різної концентрації, було

проаналізовано візуально, та досліджено на предмет швидкості дисоціації в аналогічних умовах. На рис. 4.10 – 4.11 наведено приклади морфології газових гідратів, утворених із водометанольних і водоетанольних розчинів.

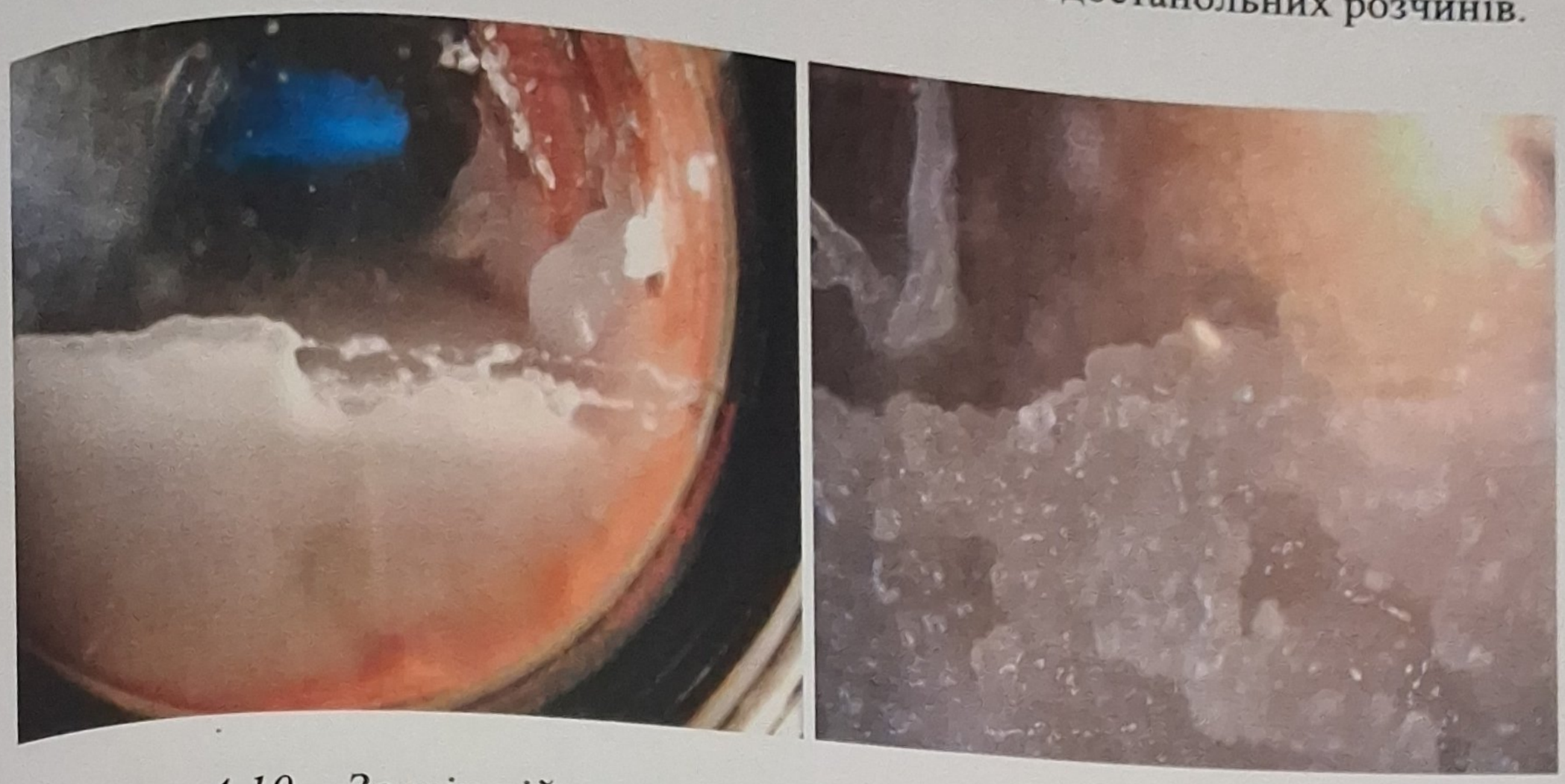


Рисунок 4.10 – Зовнішній вигляд газогідрату утвореного із водоетанольного розчину (гелеподібні)

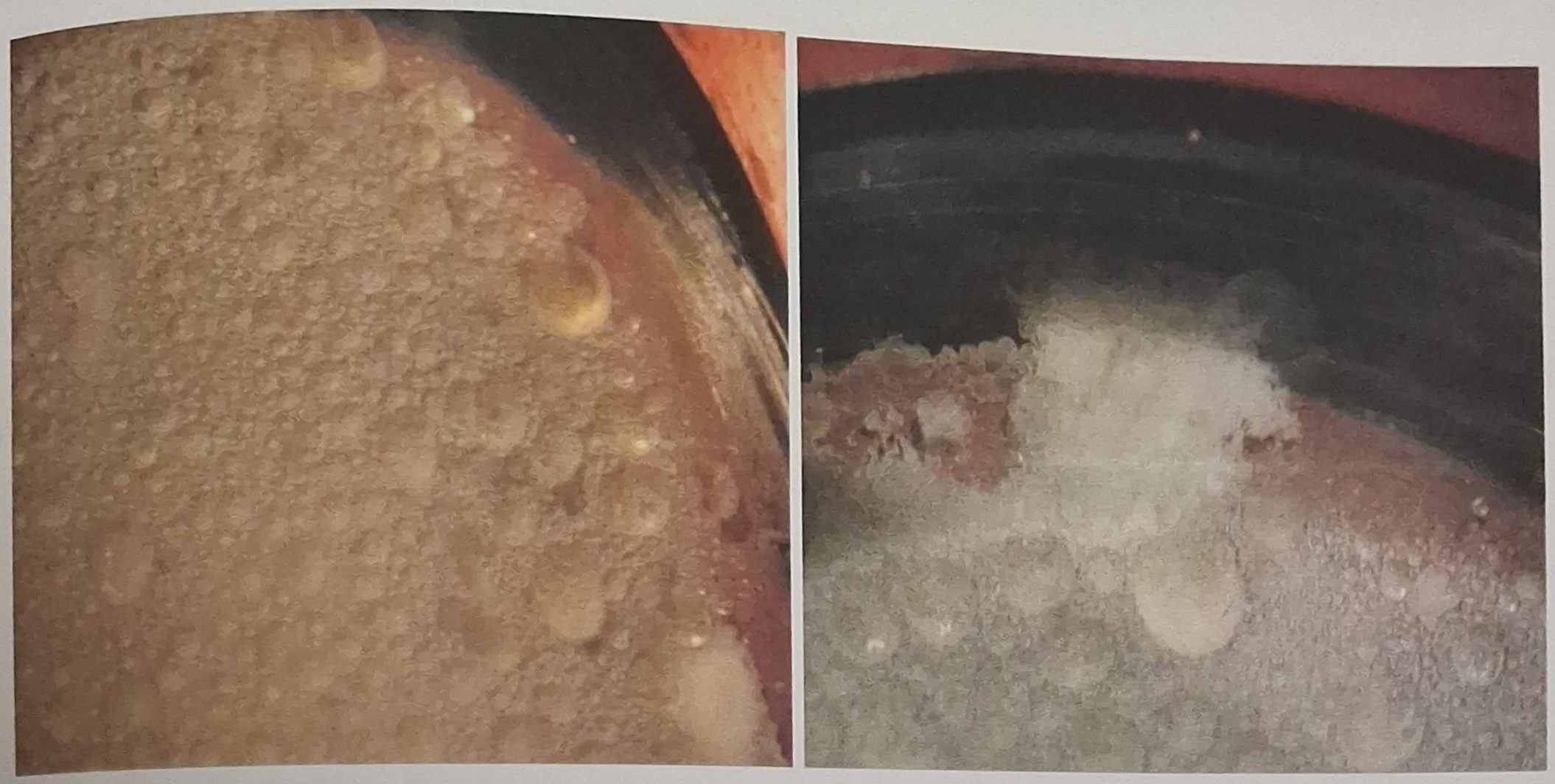


Рисунок 4.11 – Зовнішній вигляд газогідрату утвореного із водометанольного розчину (віскерні)

За результатам візуальних спостережень за ростом і плавлення газових гідратів в розчинах різної концентрації встановлено наступне:

1) кристалогідрати, утворені в присутності інгібіторів мали, порівняно із утвореними в системах «газ – чиста вода» менш зв'язну структуру. Це пояснюється створенням інгібіторами (у даному випадку метанолом та етанолом) власних надмолекулярних структур з водою [47];

2) з ростом концентрації етанолу і метанолу в досліджуваній системі структура утворених гідратів стає менш зв'язною і більш податливою до механічного впливу (подрібнення) (в експерименті – лопатями мішалки без зміни інших параметрів);

3) структура газових гідратів, утворених в присутності метанолу є більш зв'язною і, як наслідок, менш податливою до механічного впливу порівняно і газовим гідратом, утвореним в присутності етанолу за аналогічних умов;

4) дисоціація газового гідрату, утвореного в присутності метанолу відбувається значно повільніше у порівнянні з гідратом, утвореним в присутності етанолу за аналогічних умов.

Отже, у випадку недотримання норм введення етанолу при його використанні у якості інгібітору, і як наслідок, утворення в системах збору і підготовки газопромислової продукції кристалогідратів, ймовірність утворення газогідратних пробок буде значно меншою у порівнянні із аналогічною ситуацією при використанні метанолу.

4.4. Розрахунок параметрів і норми внесення метанолу і етанолу

4.4.1. Гідравлічний і тепловий розрахунок шлейфу

Для визначення втрат тиску газу під час його руху по трубопроводу певної довжини виконують гідравлічний розрахунок [77, 78]. Для визначення розподілу температури по всьому шляху руху газу трубопроводом виконується тепловий розрахунок. На основі виконаних розрахунків

визначали місця можливої появи газових гідратів. Для розрахунків брали дані з таблиць 4.4 та 4.5.

Таблиця 4.4 – Вихідні дані для виконання розрахунків

Тиск на гирлі (початку шлейфу), $P_{гтир}$, бар	Температура газу на гирлі (початок шлейфу), $T_{гир}$ °С	Температура навколишнього середовища, $T_{нс}$ °С	Дебіт газу, Q тис. м³/доб	Довжина трубопроводу, L тис. м	Середній коефіцієнт стиснення, z	Внутрішній діаметр трубопроводу, $d_{зовн}$мм
400	5	-5	520	11	0,92	450

Таблиця 4.5 – Склад природного газу

CH_4,%	C_2H_6,%	C_3H_8, %	C_4H_{10}, %	$C_{5+вищі}$, %	N_2, %	CO_2, %
90,73	5,31	1,28	0,55	0,34	1,47	0,32

1. Обчислюємо $T_{сер}$ газу на розрахунковій ділянці

$$T_{сер} = T_{нс} + \frac{T_{гир} - T_{нс}}{a \cdot L}(1 - e^{-a \cdot L}), \qquad (4.6)$$

де $T_{гир}$, $T_{нс}$ – температура на гирлі свердловини і навколишнього середовища, К; a – параметр Шухова.

Параметр Шухова обчислюють за формулою (4.7):

$$a = \frac{262{,}3 \cdot K \cdot d_{зовн}}{Q \cdot \rho \cdot C_P \cdot 10^6} = \frac{262{,}3 \cdot 1{,}745 \cdot 474}{520000 \cdot 0{,}78 \cdot 2{,}177 \cdot 10^6} = 2{,}413 \cdot 10^{-7}, \qquad (4.7)$$

де K=1,745 – коефіцієнт теплопередачі від газу до навколишнього середовища, Вт/(м·°С); C_p=2,177– ізобарна теплоємність газу, кДж/кг; $d_{зовн}$– зовнішній діаметр трубопроводу, мм.

$$T_{сер} = -5 + \frac{5 - (-5)}{2{,}413 \cdot 10^{-7} \cdot 11000}(1 - \mathring{a}^{-2{,}413 \cdot 10^{-6} \cdot 11000}) = 277{,}9\,°C. \qquad (4.8)$$

2. Тиск в кінці шлейфу $P_{кін}$ визначається за формулою:

$$P_{кін} = \sqrt{P_{гир}^{\ 2} - \frac{Q^2 \cdot \lambda \cdot \bar{\rho}_{відн} \cdot T_{сер} \cdot z \cdot L}{10{,}23 \cdot 10^{-12} \cdot d_{вн}^{\ 5}}}, \qquad (4.9)$$

де $P_{гир}$ – тиск газу на гирлі, МПа; λ – коефіцієнт гідравлічного опору шлейфу; $T_{сер}$ – середня температура газу на ділянці, К; L – довжина трубопроводу, км; $\bar{\rho}_{відн}$ – відносна густина газу за повітрям (н.у.); Q – дебіт газу, м^3/добу; $d_{вн}$ – внутрішній діаметр шлейфу, мм; z – коефіцієнт стиснення газу.

Режим руху у промислових газопроводах є турбулентний. Від режиму руху газу залежить коефіцієнт гідравлічного опору λ та спосіб його обчислення. Тому коефіцієнт λ обчислено за формулою Веймаута (4.10):

$$\lambda = 0{,}009407/d_{вн}^{\ 3} = 0{,}009407/\ 450^3 = 1{,}032 \cdot 10^{-10} \qquad (4.10)$$

Звідси $$P_{кін} = \sqrt{P_{гир}^{\ 2} - \frac{Q^2 \cdot \lambda \cdot \bar{\rho}_{відн} \cdot T_{сер} \cdot z \cdot L}{10{,}23 \cdot 10^{-12} \cdot d_{вн}^{\ 5}}} =$$

$$\sqrt{40^2 - \frac{520^2 \cdot 1{,}03 \cdot 10^{-10} \cdot 0{,}77 \cdot 277{,}9 \cdot 0{,}92 \cdot 11 \cdot 10^6}{10{,}23 \cdot 0{,}45^5}} = 36{,}05 \qquad (4.11)$$

4. Температура газу в кінці трубопроводу обчислюється:

$$T_L = T_{ос} + (T_{гир} - T_{ос}) \cdot e^{-aL} - D_i \frac{P_{гир}^{\ 2} - P_{кін}^{\ 2}}{2 \cdot a \cdot L \cdot P_{сер}} (1 - e^{-aL}), \qquad (4.11)$$

де $P_{гир}$, $P_{кін}$, $P_{сер}$ – тиск на початку, кінці і середній для трубопроводу, МПа; $Di = 2{,}5$ – зниження температури газу при пониженні тиску на 1 МПа, К°/МПа; $P_{сер}$ – середнє значення тиску для ділянці трубопроводу.

$P_{сер}$ визначають за рівнянням:

$$P_{сер} = \frac{2}{3}(P_{гир} + \frac{P_{кін}^{\ 2}}{P_{гир} + P_{кін}}) = \frac{2}{3}(400^2 + \frac{360{,}48^2}{400 + 360{,}48}) = 380{,}58, \qquad (4.12)$$

де $P_{гир}$ і $P_{кін}$ – тиск на початку і кінці трубопроводу, МПа.

Температура в кінці трубопроводу:

$$T_L = T_{oc} + (T_{гир} - T_{oc})\cdot e^{-aL} - D_i \frac{P_{гир}^{\ 2} - P_{кін}^{\ 2}}{2 \cdot a \cdot L \cdot P_{сер}}(1 - e^{-aL}) = \quad (4.13)$$

$$= -5 + (5+5)\cdot e^{-2,5098\cdot 10\text{-}6\cdot 11000} - 2,5 \cdot \frac{400^2 - 360,48^2}{2 \cdot 2,5098 \cdot 10^{-6} \cdot 11000 \cdot 380,58}(1 - e^{-2,5098\cdot 10^{-6} 11000}) = -4,8\ ^{o}C.$$

4.2.2. Розрахунок норми внесення інгібітору

З усіх інгібіторів гідратоутворення на основі оксигенатів сьогодні найбільш ефективним є метанол (CH_3OH). Тому його і використали для розрахунків кількості інгібітору, необхідного для попередження гідратоутворення в трубопроводі.

1. Витрата метанолу для попередження процесу гідратоутворення визначається із рівняння:

$$G = g_{ж} + g_{г} + g_{к}, \quad (4.14)$$

де G – вся витрата інгібітора, кг/1000 м^3; $g_ж$ – витрата інгібітору для насичення рідкої фази кг/1000 м^3; $g_г$ – витрата інгібітору для насичення газової фази кг/1000 м^3; $g_к$ – витрата інгібітору, розчиненого в рідкій вуглеводневій фазі для 1 тис.м^3 газу.

2. Витрата інгібітору для насичення рідкої фази $g_ж$:

$$g_{ж} = \Delta W \cdot C_2/(C_1 - C_2), \quad (4.15)$$

де W – кількість води у газі, кг/1000 м^3; C_1, C_2 – масова концентрація початкового і відпрацьованого інгібітору, %. Початкова концентрація для метанолу (CH_3OH) C_1 = 93-95% мас.

Кількість води у газі визначають за формулою:

$$\Delta W = W_1 - W_2, \quad (4.16)$$

де W_1 і W_2 – вологовміст газу на початку і в кінці, кг/1000 м^3.

Вологовміст газу на початку і кінці трубопроводу складав:

$$W_1 = \frac{4,67}{40} e^{0,0735\cdot 5 - 0,0002\cdot 5^2} + 0,0418 \mathring{a}^{0,0545\text{-}0,0002\cdot 5^2} = 0,22,$$

$$W_2 = \frac{4,67}{36,05} e^{0,0735(-4,84)-0,0002(-4,84)^2} + 0,0418 a^{0,054(-4,84)-0,0002(-4,84)^2} = 0,12,$$

Тоді $\Delta W = W_1 - W_2 = 0,22 - 0,12 = 0,10$.

3. Величину пониження температури гідратоутворення для інгібітору визначають за формулою:

$$\Delta t = t_{гу} - t_L, \tag{4.17}$$

де $t_{гу}$ – рівноважна температура гідратоутворення для газу при тиску $P_{кін}$, °C; t_L – обчислена температура газу на виході із трубопроводу, °C.

4. Температуру гідратоутворення $t_{гу}$ (°C) можна визначити за емпіричною формулою Баррера-Стюарта (4.3) або за рівноважною кривою (рис. 4.12).

Вона становить $t_{гу} = 22,7$ °C. Тоді $\Delta t = t_{гу} - t_L = 22,7 - (-4,84) = 27,54$ °C.

Тобто, додаванням інгібітору гідратоутворення ми повинні змістити рівноважну криву гідратоутворення для нашого газу вліво на 27,54 °C.

Для цього можемо використати метанол чи етанол. Виконаємо розрахунок для метанолу. Згідно графіка рис. 4.12, величині Δt = 27,54 °C відповідає концентрація x = 41%. Для етанолу такій величині Δt відповідатиме концентрація x = 56,5%.

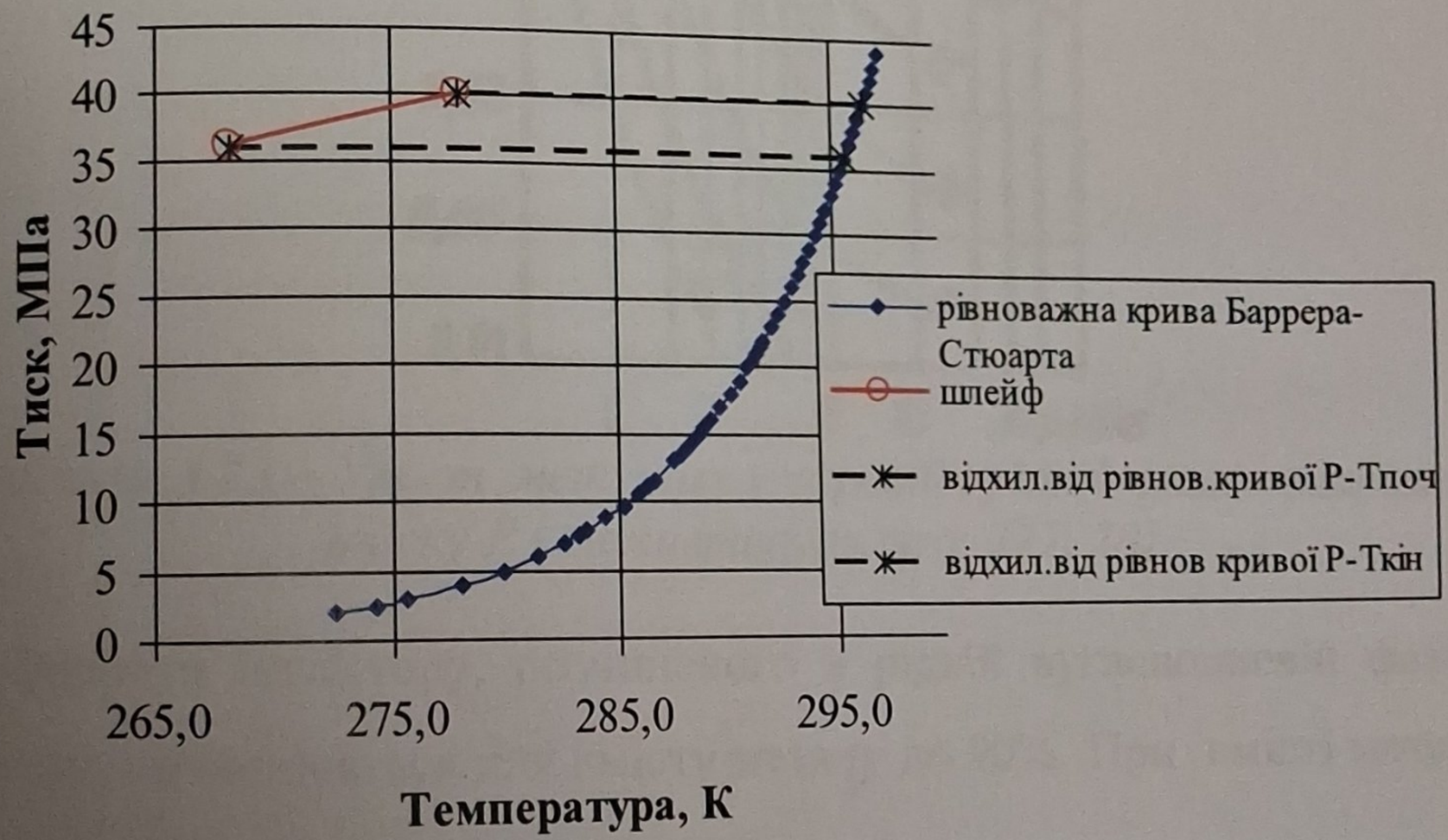


Рисунок 4.12 – Рівноважна крива гідратоутворення для газу типового складу побудована за залежністю Баррера-Стюарта

5. Витрата інгібітору для насичення рідкої фази $g_ж$ при застосуванні метанолу складає:

$$g_{ж\ метанол} = \Delta W \cdot C_2/(C_1 - C_2) = 0{,}1 \cdot 41/ (95 - 41) = 0{,}076 \text{ кг/ тис.м}^3.$$

У випадку застосування етанолу:

$$g_{ж\ етанол} = \Delta W \cdot C_2/(C_1 - C_2) = 0{,}1 \cdot 56{,}5/ (98 - 56{,}5) = 0{,}135 \text{ кг/ тис.м}^3.$$

6. Витрата інгібітору для насичення газової фази обчислюють за формулою:

$$g_г = 0{,}1 \cdot К_м \cdot C_2 / 100, \qquad (4.18)$$

де $\cdot К_м$ – коефіцієнт вмісту інгібітору в газовій фазі в залежності від концентрації метанолу у рідині, визначають графічно (рис. 4.13).

Для метанолу:

$$g_{г\ метанол} = 0{,}1 \cdot К_м \cdot C_2 / 100 = 0{,}1 \cdot 0{,}01 \cdot 41 / 100 = 0{,}0004 \quad (\text{кг/ тис.м}^3),$$

Для етанолу:

$$g_{г\ етанол} = 0{,}1 \cdot К_м \cdot C_2 / 100 = 0{,}1 \cdot 0{,}01 \cdot 56{,}5 / 100 = 0{,}0005 \quad (\text{кг/ тис.м}^3).$$

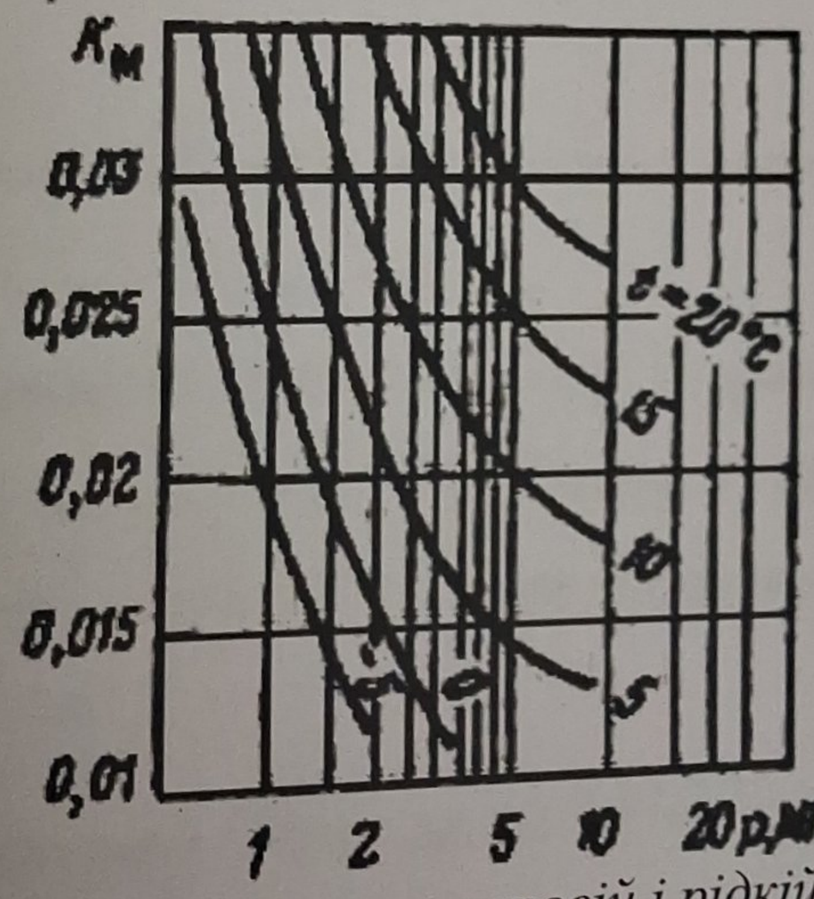


Рисунок 4.13 – Уміст метанолу у паровій і рідкій фазах залежно від тиску Р і температури газу [77, 78]

7. Витрата інгібітору, розчиненого в рідкій вуглеводневій фазі для 1 тис.м^3 газу, обчислюється для вмісту метану до 90%. При вмісті метану 90% і вище значенням $g_к$ можна знехтувати.

8. Добова витрата інгібітору, необхідного для попередження гідратоутворення у трубопроводі, для метанолу складе:

$$G_{\text{метанол}} = g_{\text{ж метанол}} + g_{\text{г метанол}} = 0{,}076+0{,}0004 = 0{,}076 \text{ (кг/ тис. м}^3\text{)},$$

для етанолу:

$$G_{\text{етанол}} = g_{\text{ж етанол}} + g_{\text{г етанол}} = 0{,}135+0{,}0005 = 0{,}136 \text{ (кг/ тис. м}^3\text{)} \quad (4.19)$$

9. Добова витрата інгібітору$Q_{\text{інг}}$ для обох випадків складає:

$$Q_{\text{інг метанол}} = G_{\text{метанол}} \cdot Q = 0{,}077 \cdot 520 = 39{,}5 \text{ (кг/ тис. м}^3\text{/добу)}.$$

$$Q_{\text{інг етанол}} = G_{\text{етанол}} \cdot Q = 0{,}136 \cdot 520 = 70{,}75 \text{ (кг/ тис. м}^3\text{/добу)}. \quad (4.20)$$

Отже, для попередження утворення гідратних пробок на шлейфі, витрати термодинамічних інгібіторів гідратоутворення складають 39,5 та 70,75 кг/ тис. м^3/добу для метанолу та етанолу, відповідно.

4.5. Порівняння витрат при застосуванні метанолу і етанолу у якості інгібіторів гідратоутворення

1. Загальні витрати інгібіторів обчислюють за формулою:

$$Q_{\text{заг.витр}} = Q_{\text{інгіб}} + Q_{\text{втрати}}, \quad (4.21)$$

де $Q_{\text{заг.витр}}$ – загальні витрати інгібітору із врахуванням втрат, кг/міс; $Q_{\text{інгіб}}$ – інгібітор, кг/міс; $Q_{\text{втрати}}$ – втрати інгібітору, кг/міс.

Витрати метанолу беруть на 15-20% вище розрхункових. Це стосується і етанолу.

$$Q_{\text{заг.витр метанол}} = Q_{\text{інгіб метанол}} + Q_{\text{втрати метанол}} = 39{,}5 \cdot 30 + 39{,}5 \cdot 0{,}230 = 1185+237 = 1422 \text{ кг/міс};$$

$$Q_{\text{заг.витр етанол}} = Q_{\text{інгіб етанол}} + Q_{\text{втрати етанол}} = 70{,}75\ 6{,}8 \cdot 30 + 70{,}75\ 6{,}8 \cdot 0{,}2 \cdot 30 = 2122{,}5+424{,}5 = 2547 \text{ кг/міс}.$$

2. Обчислимо вартість інгібіторів за формулою:

$$C_{\text{інг}} = Ц_{\text{інг}} \cdot Q_{\text{заг. витр}} \quad (4.22)$$

де $C_{інг}$ – вартість інгібітору, грн./міс.; $Ц_{інг}$ – ціна інгібітору, грн./кг; $Q_{заг.витр}$ – маса (витрата) інгібітору, кг/міс.

Вартість метанолу:

$$C_{інг\ мет} = Ц_{інг\ мет} \cdot Q_{заг.витр\ мет} = 30 \cdot 1422 = 45504 \text{ грн./міс.}$$

Вартість етанолу:

$$C_{інг\ ет} = Ц_{інг\ ет} \cdot Q_{заг.\ витр.\ ет} = 19{,}5 \cdot 2547 = 49666{,}5 \text{ грн./міс.}$$

3. Розрахунок вартості трубопроводу.

Виконаємо розрахунок необхідного діаметру інгібіторопроводу, так як діаметр його залежить від витрати інгібітору, що прокачується через нього. Перейдемо від масової витрати до об'ємної:

$$Q_{витр.\ тр} = Q_{заг\cdot витр} / (\rho_{інг} \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 30) \qquad (4.23)$$

Об'ємна витрата метанолу:

$$Q_{витр\ тр.\ мет} = Q_{заг.\ витр.\ мет} / (\rho_{інг\ мет} \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 30) = 1422 / (0{,}79 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 30) =$$
$$= 0{,}0007 \ м^3/с$$

Об'ємна витрата етанолу:

$$Q_{витр\ тр.\ етан} = Q_{заг.\ витр.\ етан} / (\rho_{інг\ етан} \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 30) = 2547 / (0{,}81 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 30) =$$
$$= 0{,}0012 \ м^3/с$$

4. Розрахунок діаметра інгібіторопроводу.

Для розрахунку діаметра трубопроводу для подачі інгібітору використовуємо формулу:

$$Q_{витр.\ тр.} = (\pi d^2/4) \cdot w , \qquad (4.24)$$

$$d = \sqrt{\frac{4Q_{витр.тр}}{\pi w}} \qquad (4.25)$$

Для подачі метанолу можна використати трубопровід діаметром:

$$d_{мет} = \sqrt{\frac{4Q_{витр.тр.мет.}}{\pi w}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0{,}0007}{3{,}14 \cdot 1{,}5}} = 0{,}024 \quad м.$$

Для подачі етанолу можна використати трубопровід діаметром:

$$d_{етан} = \sqrt{\frac{4Q_{витр.тр.етан}}{\pi w}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0{,}0012}{3{,}14 \cdot 1{,}5}} = 0{,}031 \text{ м.}$$

5. *Розрахунок вартості труби для подачі інгібітору.*

Нехай довжина такого інгібіторопроводу складає 500 м. Тоді орієнтовна вартість такого трубопроводу для подачі інгібітору складе:

$$C_{\text{труб.інг}} = Ц_{\text{труб}} \cdot \text{L} \qquad (4.26)$$

де $C_{\text{труб.інг}}$ – вартість трубопроводу до місця подачі інгібітору гідратоутворення; $Ц_{\text{труб}}$ – вартість 1 м труби даного діаметра; L – довжина трубопроводу, м.

Вартість трубопроводу для подачі метанолу:

$$C_{\text{труб. мет}} = Ц_{\text{труб}} \cdot L = 22{,}5 \cdot 300 = 6750 \text{ грн.}$$

Вартість трубопроводу для подачі етанолу:

$$C_{\text{труб. етан}} = Ц_{\text{труб}} \cdot L = 28{,}5 \cdot 300 = 8550 \text{ грн.}$$

6. *Розрахунок загальної вартості використання інгібітору (за місяць).*

Загальна вартість закачування інгібітору визначається як сума всіх витрат на купівлю інгібітора гідратоутворення та його транспортування до місця подачі:

$$C_{\text{заг.зак.інг}} = C_{\text{інг}} + C_{\text{ам. труб,}} \qquad (4.27)$$

де: $C_{\text{заг.зак.інг}}$ – загальна вартість закачування інгібітору; $C_{\text{інг}}$ – вартість інгібітора, грн/міс; $C_{\text{ам. труб.}}$ – амортизація трубопроводу/ місяць.

Термін служби такого трубопроводу складає до 20 років. Тоді амортизаційні відрахування кожного місяця обчислюють:

$$C_{\text{ам. труб}} = C_{\text{труб.інг}} / (20 \cdot 12).$$

Тоді загальна вартість закачування інгібітора визначається:

$$C_{\text{заг.зак.інг}} = C_{\text{інг}} + C_{\text{труб.інг}} / (20 \cdot 12). \qquad (4.28)$$

Загальна вартість закачування інгібітора для метанолу (грн/міс.) :

$$C_{\text{заг.зак. мет.}} = C_{\text{інг. мет}} + C_{\text{труб. мет}} /(20 \cdot 12) = 45504 + 6750/ (20 \cdot 12) = 45540 \qquad (4.29)$$

Загальна вартість закачування інгібітора для етанолу (грн/міс.):

$$C_{\text{заг. зак. етан}} = C_{\text{інг. етан}} + C_{\text{труб. етан}}/(20 \cdot 12) = 49666{,}5 + 8550/(20 \cdot 12) = 49702 \qquad (4.30)$$

На основі виконаних розрахунків побудовано таблицю (табл. 4.6).

Отже, на основі отриманих розрахунків (табл. 4.6) виконано економічний аналіз застосування метанолу і етанолу у якості термодинамічних інгібіторів гідратоутворення. Аналіз показав, що загальні витрати метанолу за аналогічних умов є нижчими за витрати етанолу (на 1125 кг/міс або 79%). Однак, за умови застосування у якості інгібітору технічного біоетанолу загальні витрати можуть бути співставними з витратами при використанні метанолу оскільки існуюча вартість останнього є суттєво вищою (метанолу станом на 2019 рік 30 грн./кг і 19,5 грн/кг етанолу).

Враховуючи сказане вище, загальні витрати у варіанті застосування етанолу у якості інгібітору лише на 9% (4 тис. грн./міс.) перевищують витрати у варіанті застосування.

Таблиця 4.6 – Загальна вартість застосування інгібіторів

	Тип інгібітору		Відхилення	
	Метанол	Етанол	абсол.	%
Витрата інгібітору, $Q_{інгіб}$, кг/міс	1185	2122,5	937,5	79,1
Втрати інгібітору, $Q_{втрати}$, кг/міс	237	424,5	187,5	79,1
Загальні витрати інгібітору, кг/міс $Q_{заг.витр}$, кг/міс	1422	2547	1125	79,1
Ціна інгібітору, Ц $_{інг}$, грн/кг	30	19,5	-10,5	-35,0
Вартість інгібітор, $C_{інг}$, грн	45504	49667	4163	9,1
Об'ємна витрата, Q $_{витр.тр}$, $м^3/с$	0,0007	0,0012	0,0005	71,4
Діаметр трубопроводу, *d*, м	0,024	0,031	0,007	29,2
Ціна труби, Ц $_{труб}$, грн/м	22,5	28,5	6	26,7
Вартість труби, С $_{труб.інг}$,грн	6750	8550	1800	26,7
Амортизаційні відрахування, С $_{ам.труб}$, грн/міс	35,6	35,6	0	0
Загальна вартість закачування інгібітора, С $_{заг.зак.інг}$ грн/міс	45540	49702	4162	9,1

4.6. Екологічні чинники застосування етанолу та метанолу у якості інгібіторів гідратоутворення

Одним із основних способів боротьби із гідратоутворенням сьогодні є застосування термодинамічних інгібіторів гідратоутворення, а саме – метанолу. Вводять метанол за допомогою метанольних установок. Це пояснюється його найнижчою вартістю та технологічною ефективністю серед усіх інгібіторів, які застосовуються на виробництві.

Метанол відомий як сильна отрута, що діє переважно на нервову і судинну систему. Відноситься до третього класу небезпеки. При прийомі всередину 5 – 10 мл метанолу призводить до тяжкого отруєння (наслідки – втрата зору), а 30 грам чи більше – до смерті. Небезпечний для життя не лише чистий метанол, але і рідини, що містять ця отрута навіть у невеликій кількості. Метанол може проникати в організм також через дихальні шляхи, пошкоджену шкіру [77, 78, 82]. Під час роботи з метанолом люди повинні мати спеціальні захисні засоби (рукавиці, спецодяг, засоби захисту очей та обличчя).

4.6.1. Безпека під час робіт із метанолом-отрутою

Інструкції, що пред'являються до безпеки застосування метанолу на різних об'єктах газової промисловості, полягають в наступному [82, 83].

На об'єктах газової промисловості дозволяється використовувати метанол тільки як засіб запобігання або руйнування кристалогідратної пробоки в апаратах, приладах і газопроводах, а також для обробки привибійних зон газових свердловин.

Порядок застосування метанолу на технологічні потреби визначається відповідно до затверджених проектів облаштування газових родовищ, «Правилами технічної експлуатації магістральних газопроводів» і «Правилами безпеки в нафтогазовидобувній промисловості».

Відповідальність за забезпечення необхідних умов для правильної організації робіт з метанолом і контроль за дотриманням цієї Інструкції покладається на керівників підприємств.

На об'єктах магістральних газопроводів метанол дозволяється використовувати для попередження або ліквідації кристалогідратних пробок.

Під час робіт з метанолом-отрутою необхідно виконувати вимоги «Інструкції про порядок одержання від постачальників перевезення, зберігання, відпуск та застосування метанолу на об'єктах газової промисловості». Усі операції із метанолом-отрутою повинні виконуватися під керівництвом відповідальної особи призначеної наказом.

Усі операції із метанолом-отрутою повинні виконуватись за закритою схемою так щоб не було безпосереднього контакту працівників з ним.

З метою недопущення помилкового вживання людьми метанол-отрута повинен бути змішаний із одорантом у відношенні 1:1000 і гасом у відношенні 1:100 на 1000 літрів метанолу або одорантом у відношенні 1:1000 і барвником темного кольору, який добре розчиняється у метанолі, з розрахунку 2-3 л на 1000 л метанолу. Не дозволяється відпуск зі складу метанолу-отрути із слабим запахом одоранту і гасу.

Працівники, що пов'язані із отриманням, відпуском, транспортуванням, зберіганням і використанням метанолу-отрути, зобов'язані проходити не рідше одного разу на квартал спеціальний інструктаж про властивості метанолу-отрути і заходи безпеки у разі роботи із ним.

Із небезпечними для здоров'я і життя властивостями метанолу-отрути повинні бути ознайомлені під розписку всі інші працівники об'єктів магістральних газопроводів.

Усі працівники, які працюють із метанолом-отрутою, зокрема займаються контролем повітряного середовища, повинні мати протигаз із фільтруючою коробкою марки А , прогумований фартух, гумові чоботи, рукавиці і, у разі необхідності, – окуляри.

4.6.2. Заходи безпеки під час транспортування метанолу

Перевезення, охорону у дорозі регламентують «Правила перевезення вантажів залізницею» Міністерства транспорту України, «Загальні санітарні правила по зберіганню і використанню метанолу» [84].

Місткості і цистерни для перевезення метанолу-отрути, місткості для зливання і зберігання метанолу-отрути та метанольні установки повинні бути зачинені на замок і опломбовані. На них повинні бути знак безпеки і написи: «Метанол-отрута» , «Небезпечно для життя» і «Газовибухонебезпечно».

Перевезення і зберігання метанолу-отрути дозволяється виконувати тільки у спеціальних місткостях цистернах із герметичними кришками. Місткості для зберігання метанолу-отрути повинні бути обладнані дихальними і гідравлічними клапанами, розміщені на загородженій площадці, обваловані землею під навісом або у підземному складі. Якщо є небезпека підвищення тиску більше допустимого для даної місткості на ній необхідно встановити запобіжний клапан.

Метанол-отруту зливають із цистерн у місткості за допомогою насоса або самопливом через герметичні шланги і трубопроводи. Трубопровід для зливання метанолу-отрути монтують із нахилом, що забезпечує повне його спорожнення. Не дозволяється зливати метанол-отруту із цистерни відкритим способом або сифоном. Повинні бути промиті насоси і зливні шланги. Не дозволяється зливання промивальної води на ґрунт.

Під час роботи з метанолом слід не допускати потрапляння його в каналізацію чи питну воду. Якщо це відбулося, то слід повідомити про це місцеві органи влади. Під час потрапляння метанолу у воду він розчиняється в ній та випаровується разом з нею.

При витоках метанолу необхідно зупинити цей процес безпечним шляхом. При незначній кількості такої рідини потрібно: посипати незаймистою абсорбуючою речовиною і зібрати лопатою з поверхні в

контейнер для утилізації. Місце розливу метанолу слід промити мильним розчином.

При витоках значного об'єму метанолу для знешкодження розлитої рідини рекомендують її блокування і обмеження. Видалити рідину пропонується вибухобезпечними насосами чи вакуумним обладнанням, яке призначене для всмоктування займистих матеріалів. Далі поміщають у закриті марковані контейнери.

Для метанолу встановлені гранично допустимі концентрації:

– у воді, яка використовується для побутово-харчових цілей, ГДК складає 3 мг/л (санітарний показник – 2 клас шкідливості);

– у воді водних об'єктів рибногосподарського використання – 0,1 мг/л (санітарно-токсикологічний показник – 4 клас шкідливості);

Максимальна концентрація метанолу, що є допустимою при біологічному очищенні – 30 мг/л, ефективність видалення після біологічного очищення – 95%.

4.7. Висновки до розділу IV

1. Експериментально встановлено та підтверджено емпіричною залежністю Баррера-Стюарта рівноважні термобаричні умов гідратоутворення для природного газу типового складу.

2. На основі експериментальних даних визначено величину зміщення рівноважної кривої гідратоутворення (Δt) метанолу і етанолу для високих концентрацій.

3. На основі експериментальних даних побудовано залежність величини зміщення рівноважної кривої гідратоутворення Δt від концентрації етанолу для високих значень x:

$$\Delta t = 0{,}0042\, x^2 + 0{,}25\, x\ .$$

4. Структура газових гідратів, утворених в присутності метанолу є більш зв'язною і, як наслідок, менш податливою до механічного впливу порівняно і газовим гідратом, утвореним в присутності етанолу за аналогічних умов;

5. Дисоціація газового гідрату, утвореного в присутності метанолу відбувається значно повільніше у порівнянні з гідратом, утвореним в присутності етанолу за аналогічних умов

6. На основі економічного аналізу застосування метанолу і етанолу у якості термодинамічних інгібіторів гідратоутворення встановлео, що загальні витрати метанолу є нижчими за витрати етанолу на 79%.

7. Однак, враховуючи нижчу вартість закупівлі технічного біоетанолу (так в 2019 метанол закупався за ціною 25 – 30 тис грн./т тоді як вартість біоетанолу технічного становила близько 19,5 тис грн./т) витрати на заходи по запобіганню гідратоутворення при використанні технічного біоетанолу у якості інгібітору, згідно розрахунків, були лише на 4% вищими у порівнянні з метанолом.

8. Висока токсичність метанолу, вибухо- і пожежонебезпечність наносить значну шкоду довкіллю під час його застосування. Особливо він екологічно небезпечний при застосуванні в процесі розробки морських покладів газу та нафти. У той же час, враховуючи властивості етилового спирту, його негативний вплив на довкілля і людину незрівнянно менший

9. Як відомо, на даний час витрати на запобігання негативного впливу промислових об'єктів на екологію є досить значними. Враховуючи існуючи світові тенденції по зниженню негативного впливу виробничих процесів на довкілля незначне перевищення витрат при використанні технічного біоетанолу у якості інгібітору гідратоутворення в нафтогазовидобувній галузі України є цілком прийнятним і виправданим.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. На всіх етапах технологічного ланцюга видобутку і підготовки природного газу можуть виникати умови, що сприяють утворенню газових гідратів. На сьогодні в Україні у якості інгібітору гідратоутворення використовується переважно метанол.

2. Крім відомих позитивних характеристик, як інгібітору гідратоутворення, метанол має ряд суттєвих недоліків: висока летучість, значна розчинність у воді, висока токсичність. Метанол може спричиняти значний негативний вплив на екологію та здоров'я людини. Особливо негативним може бути застосування метанолу при розробці морських родовищ газу.

3. Етанол – спирт, який за фізико-хімічними властивостями близький до метанолу. Тому механізм впливу у системах «газ – водний розчин етанолу газовий гідрат» за відповідних термобаричних умов буде аналогічним до дії метанолу. Як і метанол, етанол зміщує рівноважну криву гідратоутворення у бік більш жорстких термобаричних умов.

4. Етанол – екологічно безпечний і не є отруйною речовиною. Його використання у системах видобутку, підготовки та транспортування природного газу не буде мати негативного впливу на навколишнього середовища і обслуговуючий персонал. Тому доцільно проводити подальші дослідження етанолу як інгібітору гідратоутворення.

5. Для систем «природний газ типового складу – водний розчин метанолу високої концентрації (до 70% об.) – газовий гідрат » та «природний газ типового складу – водний розчин етанолу *високої концентрації (до 80% об.)* – газовий гідрат» експериментально встановлено рівноважні параметри гідратоутворення з високою якістю апроксимації.

6. На основі експериментальних даних побудовано залежність величини зміщення рівноважної кривої гідратоутворення (Δt) від концентрації етанолу в широкому діапазоні значень (до 80 % об.). Так, згідно отриманих даних при розрахунку норми витрати етанолу слід врахувати, що, наприклад, для

досягнення Δt 45 °С концентрація метанолу повинна становити 60%, а етанолу – близько 75%.

7. Візуально встановлено морфологічні відмінності газових гідратів, утворених у системах з водометанольним та водоетанольним розчинами. Також зафіксовано більш високу стійкість до дисоціації газових гідратів, утворених з водометанольного розчину порівняно із гідратами, утвореними із водоетанольного розчину. Експериментально підтверджена властивість розчинів етанолу і метанолу концентрацією до 1% об виступати у ролі каталізаторів процесу.

8. На основі економічного аналізу застосування метанолу і етанолу у якості термодинамічних інгібіторів гідратоутворення встановлео, що загальні витрати метанолу є нижчими за витрати етанолу на 79%.

9. Однак, враховуючи нижчу вартість закупівлі технічного біоетанолу (так в 2019 метанол закупався за ціною 25 – 30 тис грн./т тоді як вартість біоетанолу технічного становила близько 19,5 тис грн./т) витрати на заходи по запобіганню гідратоутворення при використанні технічного біоетанолу у якості інгібітору, згідно розрахунків, були лише на 4% вищими у порівнянні з метанолом.

10. Висока токсичність метанолу, вибухо- і пожежонебезпечність наносить значну шкоду довкіллю під час його застосування. Особливо він екологічно небезпечний при застосуванні в процесі розробки морських покладів газу та нафти. У той же час, враховуючи властивості етилового спирту, його негативний вплив на довкілля і людину незрівнянно менший

11. Як відомо, на даний час витрати на запобігання негативного впливу промислових об'єктів на екологію є досить значними. Враховуючи існуючи світові тенденції по зниженню негативного впливу виробничих процесів на довкілля незначне перевищення витрат при використанні технічного біоетанолу у якості інгібітору гідратоутворення в нафтогазовидобувній галузі України є цілком прийнятним і виправданим.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kashchiev D. Driving force for crystallization of gas hydrates / D. Kashchiev, A. Firoozabadi // J. Crystal Growth. – 2002. – Vol. 241. – P. 220 – 230.

2. Dinsmore A. D. Self-assembly of colloidal crystals / A.D. Dinsmore, J. Crocker, A. G. Yodh // Curr. Opin. ColloidInterfaceSci. – 1998. – Vol. 3. –No. 1. – P. 5.

3. The rate of formation of the hydrate sof F-31 and F-142b in a stirred tank reactor / Barduhn A.J., Roux G.M., Richard H.A. [et al.]// Desalination. –1976. – V. 18. – P. –59.

4. Vu V. Q. Use of a predictive electrolyte equation of state for the calculation of the gas hy-drate formation temperature in the case of systems with methanol and salts / V. Q. Vu, P. D. Suchaux, W. First // Fluid Phase Equilibria. – 2002. – V. 194-197. – P. 361-370.

5. Barrer R.M., Ruzicka D.J. Non-stoichiometric clathrate compounds of water. Part 4. Kinetics of clathrate phases // Transactions of the Faraday Society. – 1962. – Vol. 58. – P. 2262–2271.

6. Yousif M.H., Dorshow R.B., Young D.B. Testing of hydrate kinetic inhibitors using laser light scattering technique // Annals of the New York Academy of Sciences. – 1994. – Vol. 715. – P. 330–340.

7. Soper A.K., Finney J.E. Hydration of methanol in aqueous solution // Phys. Rev. Eet. – 1993. – Vol. 71, № 26. – P. 4346–4349.

8. Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behaviour of methane hydrate / W. Lin [et al.] // Chem. Eng. Sci. – 2004. – Vol. 59. – P. 4449–4455.

9. Gnanendran N., Amin R. The effect of hydrotropes on gas hydrate formation // J. Petrol. Sci. Eng. – 2003. – Vol. 40. – P. 37–46. Phys. Rev. Eet. – 1993. – Vol. 71, № 26. – P. 4346–4349.

10 Holder G. Phase behaviour in systems containing clathrate hydrates. A Review / G. Holder, S. Zetts, N. Pradhan // Revievs in Chemical Engineering. – 1988. – V. 5. – 70 p.

11. Freon 12 Hydrate Desalting Process // Res. Dev. Progress. Rep. No. 368. OSW. –1968.

12. Development of Propane Hydrate Desalting Process. // Ibid. Rep. No. 373. OSW. – 1968. – 55 c.

13. Khokhar A.A. Storage Properties of Natural Gas Hydrates, Dr.Ing.Thesis, Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics, NTNU, Trondheim. – October, 1998. – P. 62 – 65.

14. Fonte, S. S. D. A review of the main techniques to avoid the formation of hydrates / Fonte, S. S. D. 1; a Simonelli, G.; a Santos, L. C. L.// Brazilian Journal of Petroleum and Gas. 2018. – V.12 n.1 – P. 061 – 073.

15. Synthesis of Methane Hydrate from Ice Powder Accelerated by Doping Ethanol into Methane Gas / Yen-An Chen, Liang-Kai Chu, Che-Kang Chu, Ryo Ohmura, Li-Jen Chen// Revievs in Chemical Engineering, 2019, vol. 9, p.12-45.

16. Effect of alcohols and diols on PVCap induced hydrate crystal growth patterns in methane systems/ Houra Mozaffar, Ross Anderson, Bahman Tohidi // Fluid Phase Equilib, 2002, vol.6, p.1-14.

17. Ferrari Paolo F. Experimental and vodeling of carbon dioxide hydrate phase equilibrium in the presence of thermodynamic inhibitors / Ferrari Paolo F., Amanda Z. Guembaroski, Luciano F. dos Santos Rossi, Moises A. Marcelino Neto, Rigoberto, E. M.Morales// Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 23rd ABCM International Congress of Mechanical Engineering, December 6-11, 2015. P. 1-8.

18. Ferrari, P. F.; Guembaroski, A. Z.; Marcelino Neto, M. A.; Morales, R. E. M.; Sum, A. K. Experimental measurements and modelling of carbon dioxide hydrate phase equilibrium with and without ethanol. Fluid Phase Equilib. 2016, 413, 176–183

19. Математичні методи в нафтогазовій геології. Підручник для студентів вищих навчальних закладів / О.Є. Лозинський, В.О. Лозинський, Б.Й. Маєвський та інші. – Івано-Франківськ: Факел, 2008. – 276 с.

20. Ng H-J Hydrate formation in systems containing methane, ethane, propane, carbon dioxide or hydrogen sulfide in the presence of methanol /Ng H-J, Robinson D.B.// Fluid Phase Equilib, 1985, vol.21, p.145–155.

21. Fateme Sadat Mosavi Kakavand. Thermodynamic modeling of inhibitors' role in preventing from gas hydrate formation in the pipelines /Fateme Sadat Mosavi Kakavand, Reihaneh Asachi // Ciênciae Natura, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Brasil. 2015, vol. 37, part 1, p. 86–92.

22. Yong Bai Learn more about Hydrate Dissociation. Hydrates / Yong Bai, Qiang Bai // Subsea Pipelines and Risers, 2005. 38 p.

23. Muhammad N. Khan Phase equilibria modeling of ingibited gas hydrate systems including salts: applications in flow assurance, seawater desalination and gas separation / Dr.Ing. Thesis /Muhammad N. Khan; Department of Chemical Engineering Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 2015, 274 p.

24. L.E. Zerpa Hydrate risk assessment and restart – procedure optimization of an offshore well using a transient hydrate prediction model / L.E. Zerpa, E.D. Sloan, C.A.Koh, A.K.Sum// Oil and Gas Facilities, Colorado School of Mines. October, 2012. P.49 – 56.

25. André M. Palma Modelling hydrate dissociation curves in the presence of hydrate inhibitors with a modified CPA EoS / André M. Palma, Antonio J. Queimada, Joao A.P. Coutinho // Ind. Eng. Chem. Res., Just Accepted Manuscript. Public. September 22, 2019. P. 1 – 25.

26. Hammerschmidt EG. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. Ind. Eng. Chem., 1934, vol.26, p. 851–855.

27. Педченко М.М. Теоретичні та експериментальні дослідження процесу гідратоутворення вуглеводневих газів у реакторах струминного типу: автореф. на здобут. наук. ступеня канд. тех. наук: спец. 05.17.08 – "Процеси та обладнання хімічної технології" / М.М. Педченко; Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – Харків, 2013. – 24 с.

28. Ershov E. Experimental research on gas hydrate decomposition in frozen rocks / E. Ershov, V. Yakushev // Cold Regions Science and Technology 20. – 1992. – P. 147 – 156.

29. Sloan E. D. Clathrate hydrates of natural gases / E. Dendy Sloan. – [2-nd ed.]. – NY: Marcel Dekker, 1998. – 705 p.

30. Mozaffar H, Anderson R and Tohidi B 2016 Effect of alcohols and diols on PVCap induced hydrate crystal growth patterns in methane systems Fluid Phase Equilib 425 1-8 https://doi:10.1016/j.fluid.2016.05.005

31. Jakyung Kim, Kyuchul Shin, Yutaek Seo, Seong Jun Cho and Ju Dong Lee 2014 Synergistic Hydrate Inhibition of Monoethylene Glycol with Poly(vinylcaprolactam) in Thermodynamically Underinhibited System J Phys Chem B 118 (30)

32. Carroll, John 2014 Natural Gas Hydrates, Third Edition: A Guide for Engineers Gulf Profesional Publishing, Calgary Canada 321

33. Fonte, S S D, Simonelli, G and Santos, L C L 2018 A review of the main techniques to avoid the formation of hydrates Brazilian Journal Of Petroleum And Gas 12 (1) 061-073 https://doi:10.5419/bjpg2018-0006

34. Yen-An Chen, Liang-Kai Chu, Che-Kang Chu, Ryo Ohmura and Li-Jen Chen 2019 Synthesis of Methane Hydrate from Ice Powder Accelerated by Doping Ethanol into Methane Gas Revievs in Chemical Engineering 9 12-45

35. Lederhos J P, Long J P, Sum A, Christiansen R L and Sloan E D 1996 Effective Kinetic Inhibitors for Natural Gas Hydrates Chem Eng Sci 51 (8) 1221–1229

36. Anderson R, Mozaffar H and Tohidi B 2011 Development of a crystal growth inhibition based method for the evaluation of kinetic hydrate inhibitors In Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates, Edinburgh, UK

37. Kelland M A 2006 History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors Energy Fuels 20 (3) 825-847

38. Sloan D, Koh C, Sum A K, Ballard A L, Creek J, Eaton M, Lachance J, MCMullen N, Palermo T, Shoup G and Talley L 2011 Natural Gas Hydrates in Flow Assurance Gulf Professional Publishing https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-945-4.00009-1

39. Del Villano L, Kommedal R and Kelland M A 2008 Class of kinetic hydrate inhibitors with good biodegradability Energy Fuels 22 3143-3149

40. Sharifi H, Walker V K, Ripmeester J A and Englezos P 2014 Insights into the Behavior of Biological Clathrate Hydrate Inhibitors in Aqueous Saline Solutions Cryst Growth Des 14 (6) 2923-2930

41. Rudy Rogers 2015 Offshore Gas Hydrates: origins, development and production. Chapter Five - Hydrate Inhibition During Drilling and Production Gulf Professional Publishing, Elsevier, 151-187 https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802319-8.00005-X

42. Sloan E D 2003 Review article: Fundamental principles and applications of natural gas hydrates Nature 426:353-63

43. Kutnyi B, Pavlenko A and Holik Y 2019 Results of experimental studies into the dynamics of mass-exchange processes during synthesis of propane hydrate Eastern-European Journal of Enterprise Technologies 4 6(100) 16-24 https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.174555

44. Babu P, Rajnish K and Praveen L 2014 Unusual behavior of propane as a co-guest during hydrate formation in silica sand: Potential application to seawater desalination and carbon dioxide capture Chemical Engineering Science 117: 342-351

45. Chong Z R, Yang S H B, Babu P, Linga P and Li X-S 2016 Review of natural gas hydrates as an energy resource: prospects and challenges Appl Energy 162:1633-52

46. Song Y, Dong H, Yang L, Yang M, Li Y, Ling Z and Zhao J 2016 Hydrate-based heavy metal separation from aqueous solution. Scientific reports, 6(1), 213-89

47. Andersen T B and Thomsen K 2009 Separation of water through gas hydrate formation. International sugar journal 111(1330) 632-636

48. Youssef P G, Al-Dadah R K and Mahmoud S M 2014 Comparative analysis of desalination technologies Energy Procedia 61 2604-2607 https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.258

49. Kang KC, Linga P, Park K N, Choi S J and Lee J D 2014 Seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved ions (Na+, K+, Mg2+, Ca2+, B3+, Cl−, SO42−) Desalination 353 84-90

50. Fakharian H, Ganji H and Naderifar A 2017 Desalination of high salinity produced water using natural gas hydrate J Taiwan Inst Chem Eng 72 157-162

51. Babu P, Nambiar A, He T, Karimi I A, Lee J D, Englezos P and Linga P, 2018 A review of clathrate hydrate based desalination to strengthen energy–water nexus ACS Sustainable Chemistry & Engineering 6(7) 8093-8107

52. Park K N, Hong S Y, Lee J W, Kang K C, Lee Y C, Ha M G 2011 A new apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved minerals (Na+, Mg2+, Ca2+, K+, B3+) Desalination 2011 274:91-6

53. Younos T and Kimberly E T 2005 Overview of desalination techniques Journal of Contemporary Water Research & Education 132 1 (2005): 3-10

54. Bahar R and Mohammad N A 2013 Desalination: Conversion of Seawater to Freshwater Energy 9 1.8: 1-8

55. Cha Jong-Ho and Yongkoo Seol 2013 Increasing gas hydrate formation temperature for desalination of high salinity produced water with secondary guests ACS Sustainable Chemistry & Engineering 1 10: 1218-1224

56. Pedchenko M M, Pedchenko N M and Pedchenko L O 2024 Methodology of operative setting of mass crystallization parameters of gas hydrate in reservoir systems IOP Conf Ser: Earth Environ Sci Vol ___ https://doi.org/10.1088/1755-1315/1409/1/012033

57. Slown E D, Koh C A 2008 Clathrate hydrates of natural gases, 3rd ed Taylor & Francis, CRC Press, 720 p

58. Pedchenko M and Pedchenko L 2016 Technological complex for production, transportation and storage of gas from the offshore gas and gas hydrates fields Mining of Mineral Deposits 10(3) 20-30 http://dx.doi.org/10.15407/mining10.03.020

59. Azeez G Aregbe 2019 A Generalized Correlation for Predicting Ethane, Propane and Isobutane Hydrates Equilibrium Data in Pure Water and Aqueous Salt Solutions Global Challenges 3 1800069 (10)

60. Pedchenko M M 2014 Hydrate formation of hydrocarbon gases: monograph Poltava: PoltNTU, 182 p ISBN 978-966-616-129-4

61. Mogbolu, P. O., Madu, J. Prediction of Onset of Gas Hydrate Formation in Offshore Operations. In: SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition, 2014, Society of Petroleum Engineers, Lagos-Nigeria. https://doi.org/10.2118/172837-MS

62. Mokhatab, S., Wilkens, R. J., Leontaritis, K. J. A review of strategies for solving gas-hydrate problems in subsea pipelines. Energy Sources, Part A, v.29 (1), p. 39-45, 2007. https://doi.org/10.1080/009083190933988

63. Molnar, C., Riley, M. Flow Assurance and Hydrate Prevention Methods Enabled by Medium Voltage Electric Heating Technology. In: Offshore Technology Conference Asia, 2016, Offshore Technology Conference, Kuala Lumpur-Malaysia. https://doi.org/10.4043/26389-MS

64. Motghare, P. D., Musale, A. Unconventional Hydrocarbons: Gas Hydrates-Drilling Challenges and Suitable Technology. In: SPE Oil and Gas India Conference and Exhibition, 2017, Society of Petroleum Engineers, Mumbai-India. https://doi.org/10.2118/185424-MS

65. Neto, E. T. A Mechanistic Computational Fluid Dynamic CFD Model to Predict Hydrate Formation in Offshore Pipelines. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2016, Society of Petroleum Engineers, Dubai-U.A.E. https://doi.org/10.2118/184491-STU

66. Olabisi, O. T., Sunday, I. S., Appah, D. LPG Hydrate Formation and Prevention using Ethanol and Methanol. In: SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition, 2015, Society of Petroleum Engineers, Lagos-Nigeria. https://doi.org/10.2118/178333-MS

67. Oliveira, J.A.F. Modelagem e simulação da solubilidade de sais em sistemas aquosos com monoetilenoglicol. 210f. Tese de doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014. (in Portuguese).

68. Pinto, R. L. A. Estudo teórico e experimental das forças de resistência do deslocamento de um plugue de gelo em uma tubulação. 112f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pósgraduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

69. Rebolledo-Libreros, M. E., Reza, J., Trejo, A., Guzmán-Lucero, D. J. Evaluation of copolymers from 1-vinyl-3-alkylimidazolium bromide and Nvinylcaprolactam as inhibitors of clathrate hydrate formation. Journal of Natural Gas Science and Engineering, v.40, p. 114-125, 2017. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.02.008

70. Salmin, D. C., Majid, A. A., Wells, J., Sloan, E. D., Estanga, D., Kusinski, G., Koh, C. A. Study of AntiAgglomerant Low Dosage Hydrate Inhibitor Performance. In: Offshore Technology Conference, 2017, Offshore Technology Conference, HoustonUSA. https://doi.org/10.4043/27911-MS

71. Silva, W.B. Otimização de sistemas ativos de isolamento térmico multicamadas. 131f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pósgraduação em Engenharia Mecânica, Instituto Militar de Engenharia, 2008. (in Portuguese).

72. Silveira, K. C., Sheng, Q., Tian, W., Fong, C., Maeda, N., Lucas, E. F., Wood, C. D. High throughput synthesis and characterization of PNIPAM-based kinetic hydrate inhibitors. Fuel, v.188, p. 522-529, 2017. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.075

73. Song, Y., Cheng, C., Zhao, J., Zhu, Z., Liu, W., Yang, M., Xue, K. Evaluation of gas production from methane hydrates using depressurization, thermal stimulation and combined methods. Applied Energy, v.145, p. 265-277, 2015. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.02.040

74. Spencer, H. J., Virdee, R., Squicciarini, M.P., Rivers, G.T., Lehmann, M.N. Low dosage kinetic hydrate inhibitor for natural gas production systems. US 9,145,465 B2. Sep. 29, 2015.

75. Steffones, K. Conceptualizing a Novel Method of Perpetual Energy Source from Gas Hydrates. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2015, Society of Petroleum Engineers, Houston-USA. https://doi.org/10.2118/178743-STU

76. Worral R., Hazelton C., Tupper M. Thermal hydrate preventer. US 2013/0118754 A1. US 13/462590. May 2,2012.

77. Zarinabadi, S., Samimi, A. Problems of hydrate formation in oil and gas pipes deals. Journal of American Science, v.8 (8), p. 1007-1010, 2012.

78. Zhao, H., Sun, M., Firoozabadi, A. Antiagglomeration of natural gas hydrates in liquid condensate and crude oil at constant pressure conditions. Fuel, v.180, p. 187-193, 2016. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.029

79. Zhao, X., Qiu, Z., Zhou, G., Huang, W., Chen, G. Experimental Study on Methane Hydrate Inhibitors for Hydrate Control in Deep-sea Drilling. In: Eleventh Ocean Mining and Gas Hydrates Symposium, 2015, International Society of Offshore and Polar Engineers, Kona-USA.