

АНАЛИЗ МЕТОДА СБОРА И ХРАНЕНИЯ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА В ВИДЕ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ГАЗОГИДРАТНОЙ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ В АРКТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Власенко В.С., Слесаренко В.В., Лапшин В.Д.,
Баширов К.И., Гульков А.Н.

Инженерная школа ДВФУ, Владивосток,
e-mail: plbivodoom@mail.ru

В настоящее время на приисках в отдаленных северных районах России остро стоит проблема утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ). Большое количество ПНГ ежегодно сжигается, тем самым наносится значительный вред окружающей среде. Кроме того, теряется потенциальная прибыль от использования попутного газа, как высококалорийного и экологически чистого топлива. по постановлению Правительства Российской Федерации от 8 января 2009 г. № 7 «О мерах по стимулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках» целевой показатель сжигания попутного газа на факельных установках должен быть не более пяти процентов от объема добытого попутного нефтяного газа.

Основные потери попутного газа формируются за счет небольших удаленных месторождений, так как существующие схемы утилизации газа являются слишком дорогостоящими для таких приисков. Одним из решений по утилизации попутного газа малых месторождений может стать использование установок по образованию газовых гидратов, оснащенных временными хранилищами углеводородного сырья. Принимая во внимание опыт соседних стран со схожими климатическими условиями, подобные установки можно располагать прямо на добывающих платформах.

Предлагается способ сбора и хранения ПНГ, в основе которого лежат разработки норвежских исследователей, который заключается в аккумуляции

попутного нефтяного газа как компоненты углеводородной гидратсодержащей дисперсной системы (УГДС) [8, 9]. Этот метод интересен тем, что помимо возможности совместной транспортировки нефти и ПНГ, он так же позволяет исключать образование в нефтепроводах парагазовых пробок, отложение на их стенках парафинов и газовых гидратов за счёт предварительного диспергирования и охлаждения пластовой жидкости [10, 7].

Принципиальная схема, которая иллюстрирует данную технологию, включает в себя сепаратор, диспергатор, реактор, разделитель потоков и байпасную линию (рис. 1). В сепараторе из пластовой жидкости удаляется пластовая вода до остаточного содержания не более 30%, что позволяет сформировать в диспергаторе эмульсию вода – нефть и связать попутный нефтяной газ в гидрат.

К примеру, учитывая компонентный состав ПНГ пластовой нефти месторождения Одопту – море, который представлен практически чистым метаном, при газовом факторе 135 нм³/м³, будет представлять собой дисперсную систему с содержанием дисперсной фазы (частиц газового гидрата) 45% и, соответственно, дисперсионной сред 55% (рис. 2).

Вопрос кинетики гидратообразования достаточно хорошо изучен, что позволяет определить время пребывания эмульгированной пластовой нефти в технологических аппаратах установки для её гарантированного обезвоживания посредством превращения воды в гидрат. на кинетику гидратообразования влияет площадь контакта воды с гидратообразователями, градиент гидратообразования и эффективность процесса отведения теплоты гидратообразования. Система «вода – гидратообразователь» может быть преобразована в гидрат только при условии перехода её фигуративной точки в область «вода – газ – гидрат», на линиях формирования гидрата (рис. 3), которые отделены от линии равновесия гидрат-газ-вода зонами метастабильного состояния (1-2, 4-5, 7-8).



Рис. 1. Схема установки института SINTEF и компании BP [9]

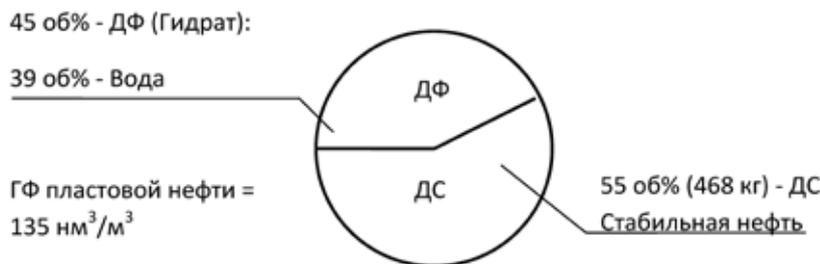


Рис. 2. Состав УГДС – 45% дисперсной фазы (ДФ)

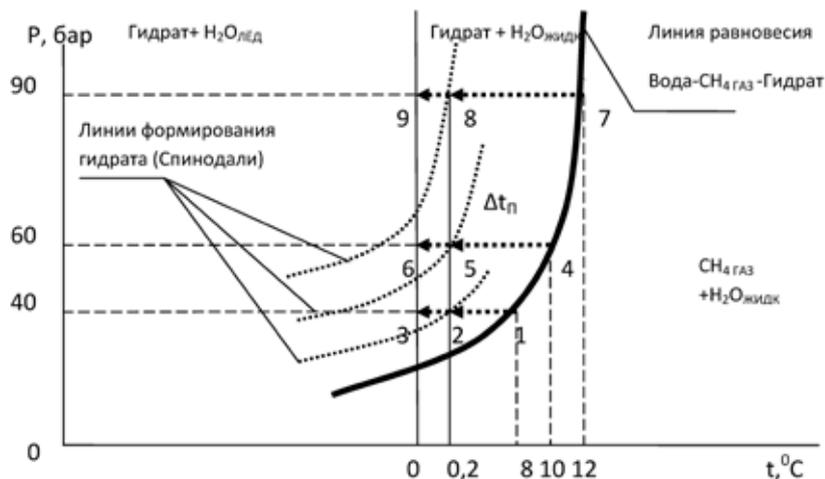


Рис. 3. Процесс получения газогидратной пеньлы

Точки 1, 4, 7 (рис. 3) соответствуют состоянию равновесия системы «гидрат-газ-вода», которое не может перейти в процесс гидратообразования (1-2, 4-5, 7-8) до тех пор, пока систему не будет оказано энергетическое воздействие, что приведет к возникновению движущей силы гидратообразования. Движущая сила гидратообразования, как и любого другого фазового перехода, может быть представлена различным образом – химическим потенциалом ($\Delta\mu$), переохлаждением (Δt), пересыщением ($\sigma = \Delta\mu/RT$), при этом все перечисленные формы градиента объединяет потенциал Гиббса, при отрицательных значениях которого возможно прохождение фазовых переходов [4, 5]. При этом известно, что при всех прочих равных условиях, процесс гидратообразования начинается раньше и проходит быстрее при наличии в воде различных механических включений, пузырьков газа или молекулярных комплексов-ассоциатов, которые всегда являются центрами образования новой фазы, в данном случае гидратной (гетерогенное зарождение) [4, 5]. Начало процесса гидратообразования совпадает с достижением фигуративной точки системы газ-вода спинодали (рис. 3).

Удаление от линии равновесия в область устойчивого состояния гидрата иллюстрирует повышение движущей силы гидратообразования. В данном случае движущая сила гидратообразования представлена переохлаждением системы газ-вода (температурный градиент переохлаждения $\Delta t_{\text{П}} = t_1 - t_2; t_4 - t_5; t_7 - t_8$)

по отношению к равновесному состоянию (точки 1, 4, 7, рис. 3).

При этом очевидно, что при снижении температуры системы газ-вода до одинакового значения (например до 0,2°C) градиент, выраженный в переохлаждении, при различных давлениях будет различным. Это позволяет снизить в газогидратном генераторе давление и соответственно энергозатраты за счет межфазного теплообмена, резко повышающего температурный градиент между растущими частицами гидрата и частицами 2-х фазного хладоносителя [1].

Кроме создания градиента, обеспечивающего прохождение процесса гидратообразования в системе газ-вода, необходимо обеспечить отведение теплоты гидратообразования, которая для гидрата метана принимается равной 450 кДж/кг [3].

Также нужно учитывать, что ПНГ содержит в своём составе метан, этан, пропан, нормальный и изобутан – вещества, которые меняют своё агрегатное состояние на фоне значительных тепловых эффектов. на диаграмме P-T (рис. 4) представлено изменение термобарических условий гидратообразования систем C_1-H_2O , C_3-H_2O , $C_1-C_3-H_2O$ в зависимости от их компонентного состава. При температуре 0°C пропан образует гидрат уже при давлении 0,2 МПа, в то время как сам метан только при 2,5 МПа. Причём гидратобразующие свойства пропана настолько велики, что его 5%-е добавление в метан снижает давление гидратообразования в 5 раз – с 2,5 до 0,5 МПа (рис. 4).

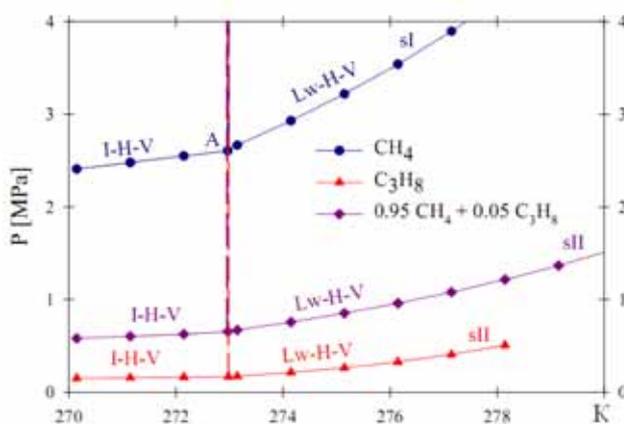


Рис. 4. Диаграммы P-T фазового равновесия гидратов метана, пропана и их смеси [11]

Из вышесказанного следует, что по мере повышения содержания пропана в ПНГ кинетика гидратообразования изменится, т.к. повышение содержания пропана в ПНГ резко сместит равновесную кривую гидратообразования в сторону более низких давлений, что, соответственно, приведёт к повышению градиента гидратообразования.

Способ сбора и транспортировки углеводородов, основанный на формировании УГДС из пластовой жидкости, наиболее применим в случае транспортировки трубопроводным транспортом. Это во многом обусловлено метастабильностью системы УГДС, соответствующей условиям, показанным на графике (рис. 5). При снижении давления пластовой жидкости от 10 МПа до атмосферного (процесс 1-2-3-4, рис. 5), гидрат начнёт диссоциировать с поглощением внутренней энергии УГДС, что будет проявляться в снижении её температуры.

неизменности температуры УГДС при снижении давления от 10 до 5 МПа заключается в термодинамической стабильности гидрата, вторая – в отсутствии эффекта Джоуля-Томсона, что обусловлено отсутствием в нефти метана, связанного водой в гидрат.

Процесс 2-3 (рис. 5) сопровождается резким снижением температуры, поскольку после пересечения линии равновесия гидрат начнёт разлагаться с интенсивным поглощением теплоты. Так как теплота извне на данном этапе не подводится, то разложение гидрата будет проходить адиабатно, за счёт теплоты системы. Учитывая, что содержание гидрата в УГДС равно 12%, то от неё будет отведено теплоты в количестве 54 кДж/кг

$$Q_{\Gamma} = r m = 450 \cdot 0,12 = 54 \text{ кДж/кг.}$$

При разложении гидрата будет получена свободная вода (содержание в УГДС равно 10%), которая

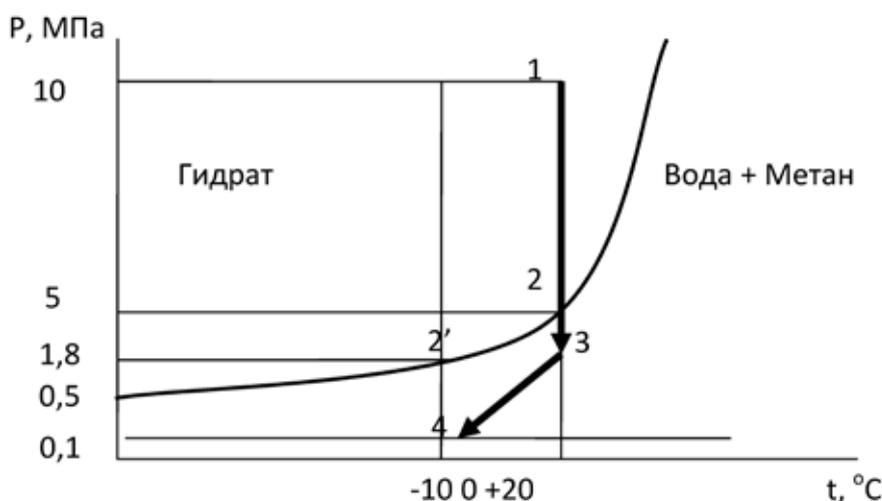


Рис. 5. Диаграмма P-T газогидратной составляющей УГДС

Причём снижение температуры УГДС начнётся не сразу после пересечения фигуративной точки газогидратной составляющей линии равновесия, а только после некоторой метастабильной задержки процесса диссоциации, при этом температурная координата конечной точки 4 (рис. 5) будет определена не только тепловым эффектом разложения гидрата, но и теплоёмкостью жидкой фазы УГДС и теплотой фазового перехода жидкой воды, образованной в процессе разложения гидрата в лёд.

При снижении давления с 10 до 0,1 МПа состояние газового гидрата выйдет за пределы области термодинамической устойчивости, что приведёт к его разложению. В качестве примера примем гидрат, полученный на основе ПНГ нефти месторождения Одопту-море: C_1 – 96–98%, C_2 – C_4 – 2–4%, который входит в состав УГДС в количестве 12%. Разложение гидрата метана сопровождается потреблением тепловой энергии в количестве 450 кДж/кг [3]. При этом задержки обратной конверсии УГДС на исходные компоненты, а именно плавления частиц льда, парафинов и диссоциации частиц гидрата, связанной с их низкой теплопроводностью, не произойдёт по причине того, что частицы размером 10–20 мкм являются тонкими термическими объектами. Процесс 1-2 представляет собой снижение давления УГДС в пределах области устойчивого состояния гидрата метана, при котором её температура снижаться не может. Первая причина

при снижении температуры ниже 0°C начнёт отдавать с выделением теплоты равной 335 кДж/кг ($Q_{кр} = 0,1 \cdot 335 = 33,5$ кДж/кг). Теплотой кристаллизации парафинов, которые будут выделены из жидкой фазы УГДС в данном температурном интервале, можно пренебречь, в силу их незначительного содержания. Оставшееся количество теплоты будет компенсировано снижением температуры УГДС на величину, определяемую её теплоёмкостью. Свойство аддитивности теплоёмкости позволяет найти теплоёмкость УГДС, исходя из теплоёмкости её составляющих

$$\Sigma c = 0,87c_n + 0,12c_r + 0,01c_{\text{л}}$$

где c_n – теплоёмкость нефти, 2,09 кДж/кг·К; c_r – теплоёмкость льда, 2,11 кДж/кг·К; $c_{\text{л}}$ – теплоёмкость парафинов, 2,19 кДж/кг·К.

Тогда $\Sigma c \approx 2$ кДж/кг·К.

Таким образом, понижение температуры УГДС определится величиной:

$$\Delta t = \frac{(Q_{\Gamma} - Q_{кр})}{(m \Sigma c)} = \frac{(54,0 - 33,5)}{(1 \cdot 2)} = 10 \text{ К.}$$

Поскольку формирование УГДС происходит в реакторе при давлении 10 МПа и температуре около 0°C (точка 1, рис. 5), дальнейшая подача УГДС в магистральный нефтепровод не нарушит стабильности системы.

Хранение же УГДС в резервуарах и транспортировка ее танкерами вызовет ряд сложностей. Первая и самая важная – это необходимость поддержания давления, которое обеспечивает стабильность системы. Для системы «Гидрат-Вода-Метан» стабильность при 0 °С сохраняется с давлением выше 5 МПа (точка 2). Столь высокие значения давления не позволяют хранить УГДС в типичных резервуарах. При этом отвод теплоты с охлаждением УГДС до –10°С позволит поддерживать стабильность системы при давлении 1,8 МПа и выше (точка 2', рис. 5) [2]. Вторая сложность – это невозможность поддержания стабильности углеводородной гидратсодержащей дисперсной системы путем дальнейшего уменьшения температуры (ниже –20°С), особенно для месторождений с высокопарафинистой нефтью (с содержанием парафинов более 6%) т.к. это может привести к кристаллизации нефти. Чем больше в нефти парафинов, тем выше температура ее застывания. Причем для некоторых месторождений, температура застывания нефти может достигать +20°С [6].

Один из подходов, который можно использовать для хранения УГДС заключается в применении теплоизолированного резервуара под давлением (типа газгольдера высокого давления), в котором будут создаваться оптимальные условия для хранения газогидратной эмульсии. Этот метод позволит контролировать количество хранящегося газа и обеспечивает легкий доступ к газу в хранилище в случае необходимости. Резервуар для хранения гидратов также может быть создан с использованием дополнительной системы охлаждения, тогда хранение гидратов осуществляется при необходимой температуре. Для охлаждения хранилища газогидратов (поддержания в хранилищах теплового баланса и компенсации потерь теплоты в окружающую среду) в летний период могут применяться холодильные машины. При понижении температуры окружающей среды целесообразно использовать в системах термостабилизации газогидратных хранилищ газовые низкотемпературные системы охлаждения на основе аппаратов воздушного охлаждения, традиционно устанавливаемых на газоперекачивающих станциях.

Вывод

Хранение газа в виде УГДС в арктических условиях при низкой температуре окружающей среды возможно. Но для месторождений, в которых ПНГ представлен в основном метаном, условия для хранения будут тяжелыми из-за необходимости поддержания высоких давлений в резервуаре.

Наиболее простая технология хранения УГДС с учетом поддержания стабильности системы реализуется в условиях, когда в качестве гидратообразователей используются примеси пропана. За счет смещения линии равновесного давления такие УГДС можно хранить при более низком давлении и транспортировать морскими судами. В качестве резервуаров для таких систем стоит выбирать теплоизолированные газгольдеры, которые способны выдерживать давление свыше 1,8 МПа.

Несомненно, для определения путей реализации технологии хранения и транспортировки УГДС необходимы дальнейшее изучение и экспериментальная проработка вопросов стабильности многокомпонентных углеводородных дисперсных систем.

Список литературы

1. Гульков А.Н., Лапшин В.Д. Патент RU 2496048. Способ доставки природного газа потребителю.
2. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. – М.: Недра, 1992. – 235 с.
3. Карролл Д. Гидраты природного газа. – М.: ЗАО «Премיום Инжиниринг», 2007. – 289 с.

4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учеб. пособие для вузов. В 10 т. Т. X. / Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. – 2-е изд., испр. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 536 с.

5. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы / пер. с нем. – М., 1986.

6. Яценко И.Г. Сравнительный анализ свойств вязких парафинистых нефтей России и Казахстана // Нефть. Газ. Новации. – 2011. – №10. – С 24-29.

7. Chilton T.H. and A.P. Colburn Mass Transfer Coefficients Prediction from Data on Heat Transfer and Fluid Friction. Ind. Eng. Chem., 26. 1934;

8. Gudmundsson J.G.(2002): Cold Flow Hydrate Technology, 4th International Conference on Gas Hydrates, May 19-23, Yokohama, Japan;

9. Larsen R. Hydrates in petroleum production, 2002.

10. Singh P., Venkatesan R., Scott Fogler. Formation and Aging of Incipient Thin Film Wax-Oil Gels. Dept. of Chemical Engineering, University of Michigan, 2000.

11. Sloan E.D. Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates, Nature, 426, 353-363 (2003).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГРЕШНОСТИ КОНТУРОВКИ СФЕРИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ ЛАЗЕРНО-ОПТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Гибрадзе М.В., Ярополов В.А.

ФГБОУ ВПО «Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет», Комсомольск-на-Амуре, e-mail: gimariya3ks@list.ru

Современное судостроение развивается по пути создания узкоспециализированных типов судов, дающих наибольший экономический эффект. Одним из таких типов судов, получивших развитие в настоящее время стали газовозы, предназначенные для перевозки сжиженного газа.

К газовозам предъявляется ряд требований, направленных на обеспечение должной степени безопасности их при эксплуатации. В то же время обеспечение безопасности эксплуатации судов не должно существенно вести к увеличению стоимости постройки судна. В полной мере этим требованиям удовлетворяют газовозы с вкладными сферическими танками. Применение сферических вкладных танков позволяет:

- уменьшить стоимость постройки судна за счет отказа от устройства вторичного барьера;

- сократить стапельный период за счёт параллельного ведения работ по формированию корпуса и грузовых танков;

- повысить безопасность эксплуатации судна за счёт оптимальной формы конструкции танков и снижения вероятности их повреждения при столкновении судов или посадке на мель.

Как правило, монтаж сферических танков производится на судне. Монтаж ведётся из готовых кольцевых и сегментных секций заранее оконтурованных в «чистый размер». К этим секциям предъявляются повышенные требования к плоскостности монтажных кромок. Операции по контуровке сферических секций выполняются на сборочных площадках с помощью оптических приборов, привязка которых осуществляется к горизонту. Это требование по базированию приборов влечет за собой последующую установку размечаемых конструкций в ориентированное пространственное положение.

Совершенствование операций по контуровке сферических секций возможно, в случае применения лазерно-оптических приборов и привязки их непосредственно к оси конструкции. Это позволяет отказаться от операций выравнивания секций и тем самым снизить трудоёмкость работ.

В настоящей работе исследовалась погрешность контуровки сферических конструкций при применении лазерно-оптического прибора.

В состав лазерно-оптического прибора входят: гелий-неоновый лазер с коллиматором, поворотный блок с пентапризмой, реперная скоба, установочные и фиксирующие винты.

Разметка линии контура конструкции включает выполнение следующих операций: