

# НАУКА И ТЕХНИКА

В ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1-2 2004

**Газовые гидраты:  
фронт исследований  
расширяется**

2-4

**Распространение  
и ресурсы метана  
газовых гидратов**

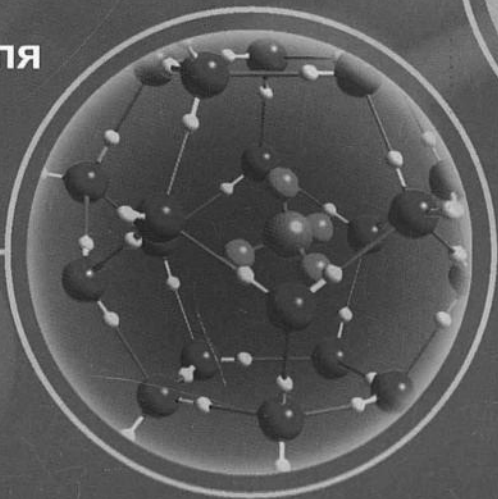
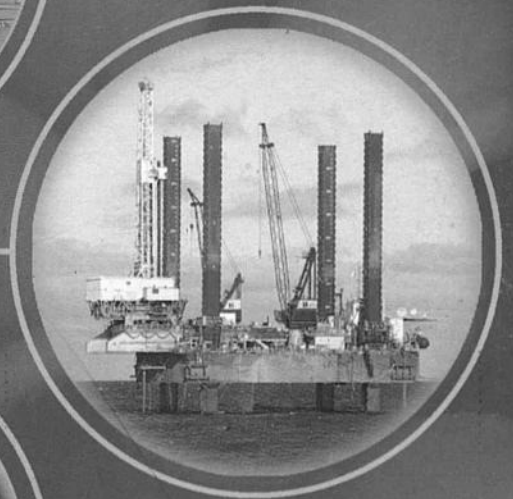
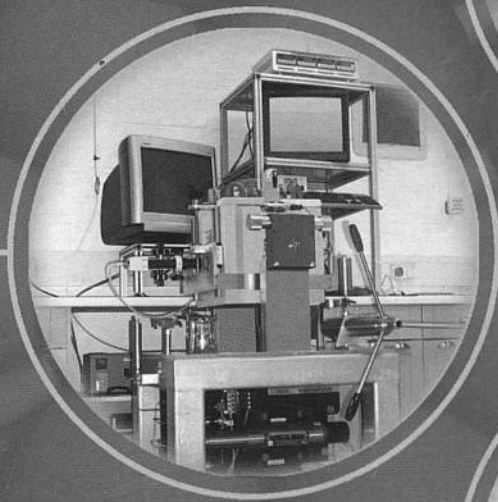
5-13

**Перспективы  
освоения залежей  
природных гидратов**

56-62

**Условия разложения  
гидрата метана,  
диспергированного  
в мезопорах силикагеля**

71-80



# Метод точек росы для исследования двухфазных равновесий газовых гидратов

В.А. Истомин  
ООО «ВНИИГАЗ»

А.М. Деревягин, С.В. Селезнев, А.Г. Агальцов, Ю.В. Михайлов  
Научно-производственная фирма «Вымпел», Саратов

В научно-производственной фирме «Вымпел» в содружестве с ООО «ВНИИГАЗ» в последнее время разрабатывается новый подход к экспериментальному изучению двухфазных равновесий газовых гидратов с использованием специально адаптированного для этих исследований отечественного конденсационного прибора «КОНГ-ПРИМА 4». Фактически измеряемой величиной является разность между температурой конденсации переохлажденной воды и температурой конденсации газового гидрата из газовой фазы при фиксированном давлении влажного газа — гидратообразователя. Получаемые экспериментальные данные представляют непосредственный интерес с точки зрения показателей качества подготовки природного газа, а также дают возможность рассчитывать термодинамические функции гидратных фаз (и переохлажденной воды) вдали от линии трехфазного равновесия газ-вода (лед)-газовый гидрат. Учитывая информацию о летучести (фугитивности) водяных паров в сжатом газе и используя известные термодинамические соотношения, можно рассчитать равновесное с гидратной фазой влагосодержание газа, а также зависимость химического потенциала воды в гидратной фазе от температуры и давления в области двухфазного равновесия газ-гидрат, причем вдали от линий трехфазного равновесия газ-вода (лед)-гидрат. Развиваемый подход дает возможности получения дополнительной экспериментальной информации, недостающей для ка-

либровки параметров современных динамических и термодинамических моделей газогидратных фаз низкого давления.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ИСПОЛЬЗУЕМОЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДВУХФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

В качестве прибора для измерения точек росы газа по переохлажденной воде и по газовым гидратам использован образцовый анализатор «КОНГ-ПРИМА 4» (далее — Анализатор), отличающийся от серийно выпускаемых приборов только тем, что он прошел более тщательную метрологическую аттестацию. Аттестация образцового Анализатора была проведена в Восточно-Сибирском НИИ физико-технических и радиотехнических измерений (ВС НИИФТРИ) Госстандарта России (Иркутск) с погрешностью измерения точки росы по воде (либо переохлажденной воде), равной  $\pm 0,25$  °С при использовании как стандартного для этого прибора автоматического алгоритма по методу охлаждение-нагревание, так и алгоритма по поддержанию пленки конденсированной фазы заданной толщины на чувствительном элементе (ЧЭ) — конденсационном зеркале прибора. На изложении физических принципов работы анализатора «КОНГ-ПРИМА 4» (в настоящее время выпускаются серийно как стационарная, так и переносная модификации) здесь не останавливаем-

ся, так как этот вопрос детально изложен в недавних публикациях [1, 2]. Варианты практического использования Анализатора обсуждаются в [3]. Конденсационным зеркалом для этого прибора служит полированный изгиб кварцевого оптоволоконного кабеля. Непосредственно измеряемой величиной является уменьшение светового потока внутри кабеля из-за выхода части света наружу при начале процесса конденсации водной фазы на ЧЭ (в измерительной схеме Анализатора таким образом использован физический принцип нарушения полного внутреннего отражения света).

Здесь мы не будем останавливаться и на описании двух разных методик измерения точки росы газа, реализованных в Анализаторе: динамической (охлаждение-нагревание) и статической (поддержание пленки конденсата определенной толщины). Эти вопросы рассмотрены в [1]. Подчеркнем только, что в методике поддержания пленки влаги на ЧЭ, в случае, когда сконденсировавшаяся фаза является метастабильной, можно осуществить кристаллизацию этой фазы и поддерживать на ЧЭ пленку твердой фазы (льда или газового гидрата в зависимости от условий проведения эксперимента) в стационарном режиме. Наличие этой возможности в принципиальном отношении как раз и позволяет разработать методику измерения температуры точки росы влажного газа по льду и/или по газовым гидратам.

С целью разработки детального алгоритма определения Анализатором точек росы газа по льду и гидратам была проведена серия специальных методических экспериментов для изучения характера конденсации переохлажденной воды на ЧЭ прибора, среднего времени жизни пленки переохлажденной воды на ЧЭ в зависимости от ее толщины и температуры, а также направления кристаллизации (в лед или в газовый гидрат) и соб-

ственно кинетики кристаллизации. Эти результаты частично изложены в докладе [4]. Так, например, установлено очень короткое время жизни переохлажденной воды при температурах ниже минус 30 °С и практически неограниченное время жизни (более 10 мин) достаточно тонких пленок при температурах выше минус 20 °С. Здесь возникает естественный вопрос: до каких наиболее низких температур можно в подобном эксперименте на кварцевой поверхности ЧЭ получить пленки незамерзшей воды? Этот принципиальный для физики воды вопрос о границе метастабильности переохлажденной жидкой водной фазы требует проведения специальных исследований и лежит за пределами темы данной публикации.

Параллельно были поставлены специальные эксперименты сугубо практической направленности относительно возможности определения Анализатором очень низких точек росы природного газа при использовании стандартного динамического алгоритма «охлаждение-нагревание» на чистом природном газе (доосушенном по адсорбционной технологии на АГНКС). Эти эксперименты показали, что до точки росы газа по переохлажденной воде минус 40 °С стандартный динамический алгоритм, реализованный в Анализаторе, позволяет определять именно точку росы газа по переохлажденной воде, причем алгоритм самопроизвольно не «сбивается» на измерение гидратной точки (в ходе испытаний не наблюдалось каких-либо особенностей на кривых «охлаждение-нагревание», которые можно увязать с теплотой фазового перехода). Следовательно, на относительно чистых конденсационных поверхностях даже небольшого времени жизни метастабильной жидкой водной фазы достаточно, чтобы уверенно проводить измерения точки росы газа по переохлажденной воде по крайней мере до минус 40 °С (нахождение

нижней границы работоспособности реализованного в анализаторе «КОНГ-ПРИМА 4» автоматического алгоритма измерения точки росы по переохлажденной жидкой воде в зависимости от степени чистоты поверхности ЧЭ и наличия или отсутствия в природном газе технологических примесей представляет практический интерес и проведение этого методического исследования нами намечено в дальнейшем).

Таким образом, предварительные лабораторные эксперименты показали, что образцовый анализа-

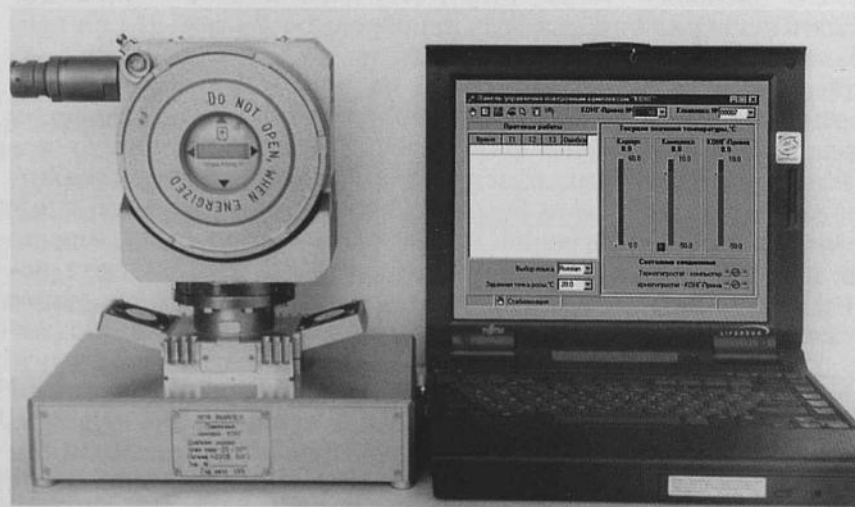


Рис. 1. Внешний вид поверочного комплекса «КОНГ» с установленным на нем анализатором «КОНГ-ПРИМА 4» (слева) и вторичной аппаратурой (справа)

тор «КОНГ-ПРИМА 4» вполне может быть использован для параллельного определения двух точек росы газа, как по жидкой водной фазе (в том числе и переохлажденной), так и по газовым гидратам.

Следующий шаг при разработке методики изучения двухфазных равновесий газовых гидратов состоял в адаптации имеющихся в нашем распоряжении «генераторов влажности газа» с целью получения газовой фазы с фиксированной точкой росы газа именно по газовым гидратам (с погрешностью ее воспроизведения и поддержания на уровне 0,1–0,2 °С).

В качестве генераторов влажностного состояния сжатого газа в научно-производственной фирме «Вымпел» разработаны два метрологических средства: переносной «Поверочный Комплекс КОНГ» (см. его подробное описание в [5], внешний вид с Анализатором представлен на рис. 1) и стационарный гигрометрический стенд, используемый для поверки серийно-выпускаемых анализаторов точек росы (внешний вид представлен на рис. 2). Это оборудование и соответствующее программное обеспечение были использованы при соответствующей их адаптации для проведения газогидратных исследований.

Здесь следует сделать несколько замечаний относительно указанных средств поверки гигрометрических приборов. До недавнего времени единственным стационарным средством поверки гигрометрических приборов под давлением являлся эталонный динамический генератор влажного газа «Родник-100», разработанный и изготовленный ВС НИИФТРИ Госстандарта России, Иркутск. Данный генератор позволяет воспроизводить температуру точки росы в диапазоне давлений от 0,1 до 10 МПа с погрешностью не более 0,1 °С. Однако недостатком этого генератора является то, что диапазон воспроизведения точки росы ограничен областью положительных по Цельсию температур. Этот диапазон температур не достаточен для целей газовой промышленности, так как в отраслевом стандарте ОСТ 51.40-93 по показателям качества товарного газа речь идет о температурах точки росы газа до минус 20 °С. Что касается задания отрицательных по Цельсию температур точек росы газа, то это принципиально возможно на динамических генераторах влажности «Родник-2» и «Родник-3», которые пригодны для работы только при атмосферном давлении.

Воспроизведение точки росы при повышенных давлениях в измерительной камере (до ~10 МПа) в широком диапазоне температур обеспечивает переносной «Поверочный комплекс КОНГ» [1, 2], серийно выпускаемый в настоящее время. Основное предназначение «Поверочного комплекса КОНГ» — возможность практического использования в промышленных условиях для оперативной поверки влагомеров серии «КОНГ» в условиях газодобывающего или газотранспортного предприятия. Однако потенциально возможным недостатком (в рассматриваемом контексте!) этого поверочного комплекса является то, что заданная точка росы воспроизводится в малом замкнутом объеме (в рамках этой технологии внутри миниатюрной гидратной камеры высокого давления остаются заметные градиенты температуры, что априори вызывает сомнения в возможности достичь прецизионности в воспроизведении точки росы газа на этом приборе). Забегая вперед отметим, что эти сомнения на практике не подтвердились.

Что касается стационарного стенда, то в настоящее время он аттестован Госстандартом России в качестве эталона второго разряда единицы температуры точки росы в диапазоне рабочих давлений 0,1÷10 МПа с погрешностью  $\pm 0,15$  °С по влаге с температурным диапазоном воспроизведения точки росы минус 30 ÷ плюс 30 °С при использовании в качестве рабочей среды воздуха. Проведенные же дополнительные испытания показали, что стенд обеспечивает воспроизведение точек росы по воде (в том числе и по гидратам) в диапазоне минус 30 ÷ плюс 30 °С как при атмосферном давлении, так и под давлением природного газа с погрешностью не более чем  $\pm 0,2$  °С при использовании в качестве газа-носителя природного газа.

Таким образом, специальные лабораторные испытания метрологического оборудования показали, что имеющиеся технические

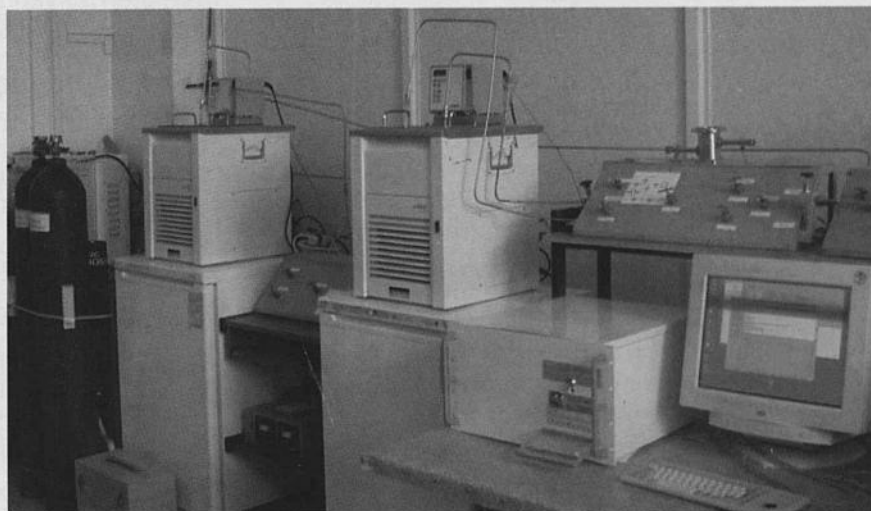


Рис. 2. Внешний вид стационарного экспериментального стенда для поверки приборов конденсационного типа

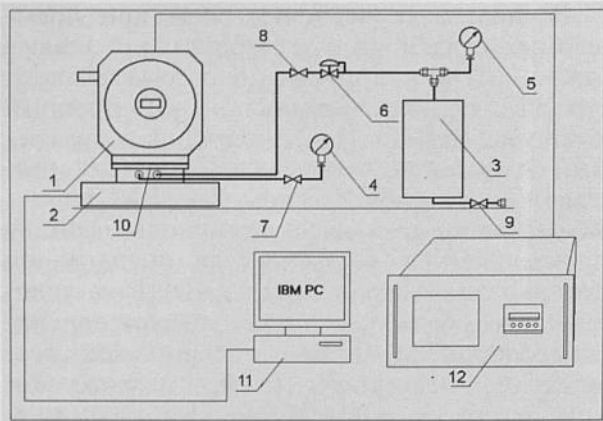


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для изучения гидратных равновесий экспресс-методом:

1 — анализатор с чувствительным элементом; 2 — устройство задания влажностного состояния газа (поверочный комплекс); 3 — баллон с исследуемым газом; 4, 5 — манометр; 6 — редуктор; 7 — продувочный вентиль; 8 — вентиль подачи газа в камеру термогигростата; 9 — вентиль для заполнения баллона газом; 10 — измерительная гидратная камера (ячейка) с исследуемым газом; 11 — IBM PC совместимый компьютер для управления поверочным комплексом; 12 — управляющий блок анализатора

средства специализированной лаборатории НПФ «Вымпел» дают возможности:

- с необходимой точностью задавать влажностное состояние сжатого газа-гидратообразователя в терминах точки росы газа по газовым гидратам;

- определять это влажностное состояние с требуемой точностью одновременно по двум точкам росы газа: по переохлажденной воде и по газовым гидратам.

Эти предварительные испытания позволили далее приступить к разработке методики изучения гидратных равновесий посредством измерения двух точек росы (и определения тем самым разности температур между точками росы газа) по следующим вариантам:

- экспресс-методика с использованием переносного поверочного комплекса «КОНГ» для генерирования с его помощью фиксированной точки росы газа по газовому гидрату при заданном давлении газа-гидратообразователя. Здесь поверочный комплекс «КОНГ» используется не по прямому назначению и адаптирован под проведение газогидратных исследований;

- стационарным проточным методом с использованием экспериментального гигрометрического стенда фирмы «Вымпел» (рис. 2) для той же цели — генерирования фиксированной точки росы газа по газовым гидратам.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ЭКСПРЕСС-МЕТОДОМ

Схема экспериментальной установки показана на рис. 3. Установка состоит из трех основных функциональных частей:

- подготовки газа для исследования (позиции 3, 5, 6, 8, 9);

- задания требуемой влажности газа в гидратной камере (позиции 2, 4, 7, 11);

- контроля и измерения точек росы газа в камере (позиции 1, 12).

Части 1 и 2 установки разъемные, при их сборе (сочленении) возникает замкнутое пространство, т.е. миниатюрная гидратная камера, объемом ~2 см<sup>3</sup>. В камеру может напускаться газ (система уплотнения эффективна по крайней мере до давлений 10-12 МПа), имеются системы продува газа и измерения давления. Нижняя часть гидратной камеры представляет собой зеркало (чашечку), которая может регулируемо охлаждаться посредством термоэлектронной батареи и на которую может намораживаться лед или гидрат (в зависимости от условий проведения эксперимента). В верхней части этой гидратной камеры располагается ЧЭ Анализатора, при работе которого как раз и фиксируются температуры двух точек росы газа. Температуры на нижнем зеркале и на ЧЭ Анализатора измеряются с помощью термодатчиков.

Гидратный эксперимент в рамках непроточного экспресс-метода состоит в следующем.

Газ в баллоне предварительно насыщается влагой при комнатной температуре (в рабочий баллон 3 до подачи газа заливается некоторое количество дистиллированной воды, затем в баллон закачивается газ до определенного давления и выдерживается в течение суток). Далее измерительная ячейка (гидратная камера) продувается исследуемым газом в течение 10 мин с расходом ~1 нл/мин. Затем перекрывается выходной вентиль, закачивается в гидратную камеру газ до рабочего давления, предусмотренного планом эксперимента, и перекрывается выходной вентиль. После этого включается охлаждение нижнего зеркала ячейки до заданной температуры, заведомо ниже температуры трехфазного равновесия газ-лед-гидрат (например, до минус 20 °С) и выдерживается на этой температуре примерно один час. В течение этого времени на нижнем зеркале намерзает гидрат и влажностное содержание газа в камере становится равновесным с гидратной пленкой нижнего зеркала при ее температуре (в рассматриваемом случае — при минус 20 °С), несмотря на наличие заметного градиента температуры по вертикали самой гидратной камеры. Пробными экспериментами установлено, что фиксированное влажностное содержание газа в камере (благодаря ее миниатюрности) практически достигается за время 5-10 мин, а принятая нами выдержка

Результаты исследования равновесий «газ-гидрат» экспресс-методом

Давление в камере, МПа	Заданная точка росы по гидратам, °С	Измеренная точка росы по переохлажденной воде, °С	Расчетная точка росы по переохлажденной воде*, °С
2,0	-20,00	-22,35	-22,90
3,0	-20,00	-22,66	-23,61
4,0	-20,00	-23,15	-24,10
5,0	-20,00	-23,67	-24,52

Примечания. Состав природного газа, об. %: метан — 98,63; этан — 0,552; пропан — 0,172; i-бутан — 0,028; n-бутан — 0,03; i-пентан — 0,007; n-пентан — 0,004; CO<sub>2</sub> — 0,025; азот — 0,552.

\* Расчет выполнен по методике Истомина В.А. и Квона В.Г. [6,7] в предположении конденсации гидрата структуры I

в течение часа заведомо обеспечивает стационарное состояние системы. Мы здесь не рассматриваем собственно процесс намораживания твердой фазы на нижнее зеркало, описание деталей которого требует специально поставленных экспериментов (вероятно, вначале намораживается лед, который затем переформируется в гидрат, при этом совершенно не важно весь ли лед за указанное время перекристаллизовывается в гидрат, существенно только то, что далее не меняется влагосодержание газовой фазы). После осуществления вышеописанных операций установка готова к проведению собственно гидратного эксперимента при рабочем давлении в камере, т.е. к измерению Анализатором двух точек росы газа в ячейке. Каждое измерение (при заданной температуре на нижнем зеркале) повторяется не менее пяти раз, и полученный результат осредняется. Далее можно переходить на другую (более низкую) температуру нижнего зеркала.

Результаты описанного выше эксперимента представлены в табл. 1 для температуры минус 20 °С (на нижнем зеркале гидратной камеры) и при различных давлениях. При фиксированном давлении осреднение проводилось по десяти измерениям Анализатора. В последней колонке дано расчетное значение точки росы по влаге для исследуемого состава газа при заданной точке росы газа по гидратам. Сравнение показывает некоторые расхождения теории и эксперимента, несмотря на то, что расчетная методика хорошо согласована с экспериментальными данными на линии трехфазного равновесия газ-лед-гидрат.

Таким образом, проведенные методические эксперименты показали, что экспериментальная установка на базе анализатора «КОНГ-ПРИМА 4» и Поверочного комплекса «КОНГ» позволяет проводить исследования двухфазных равновесий газовых гидратов.

#### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА СТАЦИОНАРНЫМ (ПРОТОЧНЫМ) МЕТОДОМ

Схема стационарной установки показана на рис. 4, где представлена его принципиальная пневматическая схема при проведении гидратного эксперимента. Установка состоит из двух основных функциональных частей:

- подготовки газа для исследования и задания требуемой влажности газового потока (позиции 1-6);

- контроля и измерения точек росы газового потока (позиция 8).

Установка состоит из сатуратора (насытителя) и двух сепараторов, помещенных в три криостата. В сатураторе сначала происходит насыщение газа влагой, при температуре заданной в криостате, а затем в два этапа осуществляется сепарация (вымораживание) влаги при температурах, равных температурам криостатов, в которые помещены сепараторы. Температура третьего криостата и есть окончательная точка росы. После прохождения третьего криостата газ поступает на анализатор «КОНГ-ПРИМА 4».

Перед началом эксперимента пневмоконтур установки осушают сжатым воздухом, поступающим в контур стенда через осушитель 4. Затем подключается баллон со сжатым природным газом. Исходное давление в баллоне — до 15 МПа. Редуктором 2 в пневмоконтуре стенда задается исследуемое дав-

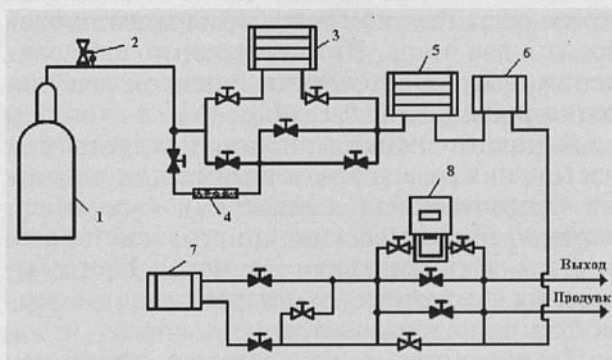


Рис. 4. Схема экспериментальной установки по стационарному (проточному) методу исследования гидратных равновесий:

1 — баллон со сжатым природным газом; 2 — редуктор; 3 — криостат с сатуратором; 4 — осушитель (патрон с селикагелем); 5, 6, 7 — криостаты с сепараторами; 8 — образцовый анализатор точки росы «КОНГ-ПРИМА 4»

Таблица 2

## Результаты исследования равновесий «газ-гидрат» проточным методом

Давление, в камере, МПа	Заданная точка росы по гидратам, °С	Определяемая точка росы по переохлажденной воде, °С	Расчетная точка росы по переохлажденной воде*, °С
3,5	-20,00	-22,6	-23,9
5,5	-20,00	-24,0	-24,8
6,0	-20,00	-24,2	-25,0

Примечания. Состав природного газа, об. %: метан — 97,82, этан — 0,87, пропан — 0,27, i-бутан — 0,044, n-бутан — 0,048, i-пентан — 0,01, n-пентан — 0,01, CO<sub>2</sub> — 0,08, азот — 0,85.

\*Расчет выполнен по [6,7] в предположении, что конденсируется гидрат структуры I

ление природного газа (в рассматриваемом ниже конкретном эксперименте — 3,5 и 5,5 МПа).

На рис. 4 приведено состояние запорной арматуры установки в процессе проведения эксперимента. Затемненные краны стенда находятся в закрытом положении, а светлые — в открытом. Расход газа через измерительную камеру 8 анализатора «КОНГ-ПРИМА 4» подбирается опытным путем (он составляет минимально 0,5÷1 нл/мин, максимально — 3÷4 нл/мин).

В криостате 3 находится насытитель, в который залита дистиллированная вода. В нем происходит насыщение газа парами воды при температуре +5 °С. В криостате 5 расположен сепаратор (осушитель-вымораживатель), в котором происходит предварительная осушка газа, насыщенного парами воды. Температура в криостате поддерживается на 5÷10 °С выше моделируемой на стенде температуры точки росы. В криостате 6 расположен еще один сепаратор, в котором происходит окончательная осушка газа до необходимого значения моделируемой точки росы (в рассматриваемом случае минус 20 °С). Как видно, осушка газа до требуемой точки росы газа по газовым гидратам происходит в два этапа. Это необходимо для получения высокой точности воспроизведения точки росы газа ( $\pm 0,15$  °С).

Дополнительный криостат 7 служит для насыщения газа углеводородами или летучими органическими жидкостями (например, парами алифатических спиртов: метанола, этанола, изопропилового спирта). При проведении гидратных экспериментов этот термостат не использовался.

Таким образом, из влажного природного газа, насыщенного в сатураторе установки, поступающего в охлажденные криостатами сепараторы, конденсируется влага, которая при отрицательных температурах замерзает (т.е. переходит из фазы воды в фазу льда). Наличие в природном газе гидратообразующих компонентов (метана, пропана, этана, изобутана и т.д.) приводит к

образованию на стенках сепараторов газовых гидратов и происходит установление практически равновесного (с гидратами) влагосодержания исследуемого газа.

Поскольку анализатор «КОНГ-ПРИМА 4» имеет возможность при соответствующих настройках параметров его работы измерять температуру точки росы как по влаге (переохлажденной воде), так и по твердой фазе (льду или гидратам), то здесь (также как и в вышеописанной экспресс-методике) экспериментальным путем определяется разность между точками росы по переохлажденной воде и по гидратам (либо льду) при различных термобарических условиях.

Методика проведения эксперимента состоит в следующем (на примере задания гидратной точки исследуемого газа, равной минус 20 °С).

1. Подается рабочий газ (под давлением, слегка превышающем атмосферное) с расходом 0,5÷1 л/мин. На установке выставляется точка росы по влаге минус 30 °С и выдерживается в течение часа. Эта операция выполняется для того, чтобы минимизировать эффект сорбции — десорбции стенок газоподводящих коммуникаций. Далее воспроизведение требуемой точки росы начинается с предварительной осушки, т.е. сначала задается точка росы на 5÷10 °С ниже требуемой и выдерживается в течение часа, а затем уже задается требуемая точка росы. Величины расхода газа и время подбираются опытным путем посредством постановки специальных методических экспериментов.

2. Устанавливается точка росы минус 20 °С и выдерживается в течение 30 мин после установления в криостате 6 заданной температуры. Проводится серия измерений Анализатором точки по переохлажденной воде (не менее пяти раз) и серия контрольных измерений по твердой фазе.

3. Плавно подается давление в систему. Измерения Анализатором точек росы газа проводятся через час после установления давления в системе. Далее аналогично предыдущему пункту проводятся измерения при другом давлении.

Учитывая, что согласно метрологической аттестации погрешность экспериментального стенда несколько ниже погрешности образцового анализатора «КОНГ-ПРИМА 4», то при обработке данных была сделана «привязка» к показаниям гидратной точки стенда. Так, если при измерении Анализатором

точки росы по гидратам мы имели какую-либо систематическую ошибку, то на это отклонение с соответствующим знаком корректировались показания Анализатора по влаге. Так, например, при 6,0 МПа при минус 20 °С на стенде Анализатором измерено: по гидратам — минус 19,8 °С, по влаге — минус 24,0 °С. В итоге данные были скорректированы на 0,2 °С и получено соответственно минус 24,2 °С по влаге и минус 20,0 °С по гидратам (т.е. при этом сохраняется полученное Анализатором значение  $\Delta T$ , а процедура небольшой корректировки означает, что измеренная величина  $\Delta T$  относится к температуре точки росы газа по гидратам, полученной и измеренной по третьему криостату).

В результате проведенных экспериментов были получены результаты (осреднения проведены по 5-ти измерениям), приведенные в табл. 2.

Анализируя данные табл. 1 и 2, можно видеть, что по двум различным экспериментальным методикам получены результаты, согласующиеся в пределах заявленной погрешности эксперимента. В то же время отклонения эксперимента от расчета довольно заметные, т.е. расчетная методика подлежит корректировке.

## **ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ, ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

*Проведенные методические исследования позволили следующее.*

Разработать и проверить в лабораторных условиях алгоритмы для определения серийно выпускаемым анализатором «КОНГ-ПРИМА 4» точек росы по льду и газовым гидратам. Этот вопрос становится особенно актуальным в связи с разрабатываемой ООО «ВНИИГАЗ» новой версией отраслевого стандарта 51-40, в которой регламентируется точка росы товарного газа по наиболее стабильной водной фазе: физически это означает, что в ряде практически важных случаев речь идет именно о необходимости измерения газогидратной точки.

Разработать экспресс-методику исследования двухфазных гидратных равновесий с использованием переносного серийно выпускаемого поверочного комплекса «КОНГ», причем в качестве побочного результата этого методического исследования установлена принципиальная возможность использования поверочного комплекса «КОНГ» для проверки серийных анализаторов «КОНГ-ПРИМА 4» по гидратной точке при рабочем давлении газа (в газопроводе, на УКПГ и пр.).

Разработать в основных чертах принципы прецизионной проточной методики исследования двухфазных равновесий газовых гид-

ратов с использованием для этих целей гигрометрического стенда НПФ «Вымпел».

Продемонстрировать возможности разработанных методик газогидратных исследований на реальном природном газе и показать хорошую сходимости результатов между собой по этим методикам.

Выявить наличие заметных отклонений теории и эксперимента, поскольку в диапазоне практически интересных давлений различие в величинах  $\Delta T$  составляет до 25 %. Это, на наш взгляд, свидетельствует о целесообразности разработки уточненных термодинамических моделей газогидратной фазы (подгоночные параметры термодинамических моделей газогидратной фазы достаточно эффективны, наборы параметров наиболее пригодны для описания трехфазных равновесий газовых гидратов, тогда как вдали от линии трехфазного равновесия могут возникнуть расхождения расчета и эксперимента).

*Имеющееся оборудование при соответствующей доработке экспериментальных методик может быть использовано следующим образом.*

При проведении систематических экспериментальных исследований газогидратных равновесий с использованием различных газов гидратообразователей как для чистых газов, так бинарных и многокомпонентных смесей, а получаемые результаты могут применяться в качестве экспериментальной основы при разработке уточненных динамических и термодинамических моделей газогидратных фаз низкого давления, прежде всего, для газовых гидратов кубических структур I и II.

При проведении систематических многофакторных исследований влияния летучих технологических примесей в природном газе на точки росы газа по всем водным фазам (воде, переохлажденной воде, водным растворам метанола, ДЭГа, других спиртов, льду и газовым гидратам различных кристаллических структур).

Для уточнения данных по растворимости метанола в природном газе при равновесии с водными растворами метанола в широком диапазоне давлений и температур.

Для изучения равновесной растворимости новых летучих органических ингибиторов гидратообразования, например из гомологического ряда алифатических спиртов (в частности, изопропилового спирта, который в некоторых случаях может рассматривается как кандидат на замену метанола при ингибировании систем сбора газа).

Для исследования физики переохлажденной воды и водных растворов при отрицательных по Цельсию температурах (характера конденсации паров воды из воздуха, природного газа и других газов; времени существования метастабильных фаз в зависимос-



ти от температуры, давления и толщины пленки и пр.), а также для исследования кинетики конденсации растворенных в газе-носителе различных веществ на охлаждаемую поверхность.

Намеченная выше перспективная программа экспериментальных и теоретических исследований может конкретизироваться в тех или иных аспектах и проводиться при соответствующем финансировании со стороны ОАО «Газпром», других заинтересованных нефтегазодобывающих компаний, а также различных научных фондов.

В заключение следует отметить, что в самое последнее время появились новые возможности для совершенствования вышеописанных методик экспериментального изучения двухфазных равновесий газовых гидратов.

Так, в НПФ «Вымпел» разрабатывается принципиально новый трехканальный интерференционный лазерный Анализатор точки росы (рабочее название — анализатор «КОНГ-ПРИМА 10»). В настоящее время имеется опытный образец, прошедший лабораторные и промышленные испытания.

Отличительные особенности анализатора «КОНГ-ПРИМА 10»: увеличенная на порядок (по сравнению с анализатором «КОНГ-ПРИМА 4») чувствительность прибора, что дает возможность не только повысить точность определения точек росы, но и исследовать и визуализировать процесс нуклеации (зарождения) новой конденсированной фазы вблизи охлаждающейся поверхности; возможность отдельного анализа конденсируемых жидких (водной и углеводородной) и твердой фаз по отраженному световому сигналу, причем процесс конденсации каждой из трех типов фаз анализируется параллельно и независимо по своему приемному каналу; поскольку по физической сути прибор является лазерным интерферометром, то имеется возможность прямого измерения толщины пленки конденсата на зеркале прибора, что позволяет исследовать начальную стадию зарождения конденсированной фазы, а также кинетику ее сублимации.

## Список литературы

1. Деревягин А.М., Селезнев С.В., Степанов А.Р. Анализатор точки росы по влаге и углеводородам «КОНГ-ПРИМА 4» // Наука и техника в газовой промышленности, 2002. — № 1. — С. 15-22.

2. Деревягин А.М., Селезнев С.В., Степанов А.Р., Агальцов А.Г., Коняхин А.Н., Истомин В.А. Переносной измеритель точек росы газа по водным фазам и тяжелым углеводородам «КОНГ-ПРИМА 4П»: особенности конструкции и перспективы технологического применения» // Наука и техника в газовой промышленности, 2003. — № 4. — С. 37-44.

3. Деревягин А.М., Селезнев С.В., Степанов А.Р., Агальцов А.Г. Результаты промышленных испытаний анализатора точки росы по влаге и углеводородам «КОНГ-ПРИМА 4» // Наука и техника в газовой промышленности, 2002. — № 2. — С. 57-60.

4. Истомин В.А., Деревягин А.М., Селезнев С.В., Степанов А.Р., Агальцов А.Г. Экспериментальное исследование термодинамики и кинетики кристаллизации газовых гидратов из газовой фазы / Тезисы докладов Российской конференции «Газовые гидраты в экосистеме Земли — 2003», 27-29 января 2003 г., Новосибирск.

5. Селезнев С.В., Деревягин А.М., Агальцов А.Г., Степанов А.Р., Ефимов Р.Н., Михайлов Ю.В., Губанов В.А. Истомин В.А. Поверочный комплекс «КОНГ» // Наука и техника в газовой промышленности, 2003. — № 1. — С. 43-50.

6. Истомин В.А. Проблема обеспечения показателей качества природного газа и равновесия углеводородных систем с водными фазами. — М.: ООО «ИРЦ Газпром», 1999. — 68 с.

7. Истомин В.А. Термодинамика природного газа. — М.: ООО «ВНИИГАЗ», 1999. — 105 с.