

6. Пат. 2241825 РФ. № 2003104370/03. Устройство для закачки жидкости / Гиляев Г. Г., Тухтеев Р. М., Хабибуллин М. Я., Ибраев Р. А.; заявл. 13.02.2003; опубл. 10.12.2004, Бюл. № 34.
7. Корн Г. А., Корн Т. М. Справочник по математике для научных работников и инженеров. – М.: Наука, 1984.
8. Арсланов И. Г., Хабибуллин М. Я. Применение электронных таблиц в расчетах нефтегазопромыслового оборудования // Современные технологии в нефтегазовом деле – 2016: сб. тр. междунар. науч.-техн. конф., посвященной 60-летию филиала. – 2016. – С. 10–13.
9. Арсланов И. Г., Хабибуллин М. Я. Расчеты в теоретической и прикладной механике. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2016. – 94 с.
10. Хабибуллин М. Я., Шангареев Р. Р. Исследование процессов влияния давления и частоты импульсов на проникновение жидкости в песчаных образцах // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2016. – № 4. – С. 120–125.
11. Хабибуллин М. Я. Экспериментально-теоретические исследования вытеснения нефти водой, с циклически изменяющейся амплитудой давления // Нефтегазовое дело. – 2012. – № 6. – С. 233–241.
12. Хабибуллин М. Я., Арсланов И. Г. Параметры неустановившегося движения закачиваемой жидкости в колонне насосно-компрессорных труб при работе импульсных устройств // Нефтегазовое дело. – 2014. – № 1. – С. 148–165.
13. Хабибуллин М. Я. Повышение эффективности методов заводнения в системе поддержания пластового давления // Современные технологии в нефтегазовом деле – 2014: сб. тр. междунар. науч.-техн. конф. (Октябрьский, 25 марта 2014 г.) / Отв. ред. В. Ш. Мухаметшин. – Уфа: УГНТУ, 2014. – С. 392–397.
14. Хабибуллин М. Я. Повышение эффективности закачки жидкости в нагнетательные скважины // Современные технологии в нефтегазовом деле – 2015: сб. тр. междунар. науч.-техн. конф. В 2 т. / Отв. ред. В. Ш. Мухаметшин. – Уфа: УГНТУ, 2015. – С. 161–167.

Сведения об авторах

Хабибуллин Марат Яхиевич, к. т. н., доцент кафедры нефтепромысловых машин и оборудования, филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Октябрьский, тел. 89177414994, e-mail: m-hab@mail.ru

Сулейманов Рустэм Исхакович, к. т. н., доцент, заведующий кафедрой нефтепромысловых машин и оборудования, филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Октябрьский, тел. 8(34767)65401, e-mail: rustamsul@rambler.ru

Филимонов Олег Владимирович, к. т. н., доцент, филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Октябрьский

Information about the authors

Habibullin M. Ya., Candidate of Engineering, Associate Professor at the Department of the Oil Field Machinery and Equipment, Oktyabrsky Branch of Ufa State Petroleum Technical University, phone: 89177414994, e-mail: m-hab@mail.ru

Suleymanov R. I., Candidate of Engineering, Associate Professor, Head of the Department of the Oil Field Machinery and Equipment, Oktyabrsky branch of Ufa State Petroleum Technical University, phone: 8(34767)65401, e-mail: rustamsul@rambler.ru

Filimonov O. V., Candidate of Engineering, Associate Professor, Oktyabrsky Branch of Ufa State Petroleum Technical University

Химия и технология переработки нефти и газа

УДК 533.15/548.51:548.526:548.527

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ГАЗОГИДРАТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛЬДА KINETICS OF GAS HYDRATES FORMATION AND GROWTH BASED ON MODIFIED ICE

М. Ш. Мадыгулов, А. Г. Заводовский, В. П. Щипанов
M. Sh. Madygulov, A. G. Zavodovsky, V. P. Shchipanov

Институт криосферы Земли СО РАН, г. Тюмень
Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Ключевые слова: поливинилпирролидон; газовые гидраты; зародышеобразование; ингибиторы гидратообразования; индукционное время гидратообразования
Key words: polyvinylpyrrolidone; gas hydrate; nucleation; gas hydrate formation inhibitor; induction time gas hydrate formation

Газификация населенных пунктов, удаленных от основных источников сырья и газотранспортных магистралей, а также разработка нерентабельных газовых месторождений возможны при использовании разрабатываемых газогидратных технологий транспорта и хранения углеводородных газов.

Перспективность применения этих технологий во многом определяется большим количеством газа, заключенного в газовом гидрате: на 1 м³ газового гидрата приходится до 160 м³ газа при нормальных условиях [1]. В ряду зарубежных стран уже приступили к реализации проектов по газификации отдельных потребителей природным газом с использованием газогидратных технологий [2]. Однако их повсеместное внедрение сдерживается низкой скоростью превращения воды (льда) в газогидрат.

На сегодняшний день наиболее эффективными способами повышения скорости роста гидратов природных газов является применение мелкодисперсного льда [3] и различного рода катализаторов, среди которых перспективен поливинилпирролидон (ПВП) [4]. На нефтегазовых промыслах он используется в виде водных растворов с концентрацией от 0,5 до 2 % в основном для предотвращения процесса гидратообразования [5]. При этом установлено, что после появления жизнеспособных зародышей газогидрата наличие ПВП значительно увеличивает скорость его роста [6].

Исходя из этого, можно предположить, что модифицирование мелкодисперсного льда катализаторами роста, в частности ПВП, будет способствовать эффективному повышению скорости роста газогидрата по сравнению с чистым льдом, что требует экспериментального подтверждения.

С этой целью в данной работе предполагается установить особенности кинетики гидратообразования в замороженных водных растворах ПВП и изучить влияние концентрации ПВП на скорость роста газовых гидратов. По итогам этих исследований в первую очередь ожидается получение ответа на принципиально важный вопрос: сохранение ингибирующих и промотирующих свойств ПВП при гидратообразовании из замороженных водных растворов.

Для проведения исследований кинетики образования и роста гидрата фреона-12 использовали молотый лед со средним размером частиц ~150 мкм. Мелкодисперсный лед получали при механическом размалывании в кофемольной машине замороженных водных растворов ПВП с массовой концентрацией от 0,3 до 1,25 %, что максимально соответствует диапазону концентраций ПВП, используемых на нефтегазовых промыслах [5].

Размалывание объемных образцов и фракционирование мелкодисперсного льда осуществляли в термостатируемой камере Teledoor (объемом $V = 8 \text{ м}^3$) при температуре 263 К. Растворы готовили на основе дистиллированной воды и ПВП торговой марки NKY PVP K12 фирмы Boai NKY Pharmaceuticals Ltd. со средней молекулярной массой $M_v = 5 \text{ 000}$.

В качестве гидратообразующего газа использовали фреон-12 (R-12) с объемным содержанием дихлордифторметана (CCl_2F_2) не менее 99,7 %. R-12 образует газовый гидрат кубической структуры КС-II со стехиометрической формулой $\text{CCl}_2\text{F}_2 \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$ и характеризуется низким давлением гидратообразования, что позволяет использовать его для моделирования процесса гидратообразования природных газов без необходимости применения высоких давлений.

Экспериментальная установка, схема которой представлена на рисунке, предназначена для синтеза и исследований газогидратов методом дифференциального термического анализа (ДТА) и методом P - V - T измерений.

Подробное описание экспериментальной установки приводится в работах [7, 8]. В ее основе три взаимосвязанных между собой функциональных блока: компрессионный (*a*), термостабилизационный (*b*) и регистрационный (*c*). Основу компрессионного блока составляет баллон с исследуемым газом 1 и вакуумный насос 3. Блок (*a*) используется для создания и поддержания требуемого давления в реакторе с исследуемым образцом 5 в интервале от 0 кПа до 150 кПа. Реактор 5 и ячейка с эталонным образцом 6 расположены в криостате FP-50 фирмы Julabo 4. В качестве эталонного образца использовали жидкость Thermal H5S, которая не испытывает фазовых переходов до 223 К.

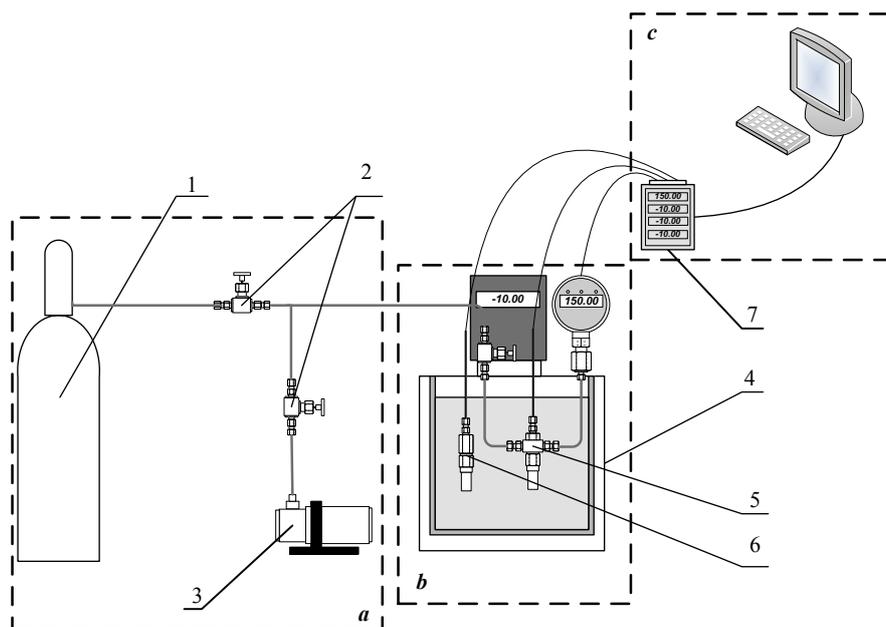


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *a* — блок компримирования; *b* — блок термостатирования; *c* — блок регистрации и обработки данных (1 — баллон с гидратообразующим газом; 2 — многоходовые игольчатые вентили; 3 — вакуумный насос; 4 — криостат; 5 — реактор с исследуемым образцом; 6 — ячейка с эталонным образцом; 7 — аналоговый цифровой преобразователь)

В эксперименте температура образца (T_o) и эталона (T_s) измерялась с точностью не хуже чем $\pm 0,1$ К с помощью датчиков температуры, расположенных в центре образца и эталона соответственно. Давление в ячейке с образцом измерялось цифровым манометром ДМ5002 с точностью $\pm 1,5$ кПа в рабочем диапазоне проводимых измерений. Для регистрации выходных данных на ПК обработка значений температуры и давления производилась с помощью аналогового цифрового преобразователя (АЦП) 7.

Методом ДТА измерений, основанным на регистрации разности температур T_o и T_s , контролировали фазовое состояние воды в образце по появлению характерных ДТА пиков. Данные P - V - T измерений использовали для расчетов степени превращения льда в гидрат.

Исследования кинетики образования и роста газового гидрата фреона-12 производили в изотермическом режиме при температуре образца 263 К. Для этого охлажденный до 258 К реактор изначально заполняли мелкодисперсным льдом массой 300 мг. После этого реактор со льдом помещался в термостат при температуре 263 К, где его вакуумировали и напускали гидратообразующий газ (R-12) до давления 150 ± 3 кПа. При данных термобарических условиях образец выдерживался в течение 110 минут.

На протяжении всего эксперимента через равные промежутки времени измеряли давление газа в реакторе. На основе этих данных определяли количество молей (Δn) перешедшего в гидрат газа фреона-12 по формуле

$$\Delta n = \frac{V}{R} \left[\left(\frac{P}{zT} \right)_0 - \left(\frac{P}{zT} \right)_t \right], \quad (1)$$

где V — объем газовой фазы в реакторе; R — универсальная газовая постоянная; P, T — давление и температура газа в реакторе; z — коэффициент сжимаемости газа; $0, \tau$ — соответственно начальный и текущий моменты времени.

Степень превращения (P_g) льда в газовый гидрат рассчитывали по формуле

$$P_g = \frac{17\mu\Delta n}{m} 100\% , \quad (2)$$

где μ — молярная масса воды; m — начальная масса льда в реакторе.

По результатам исследований получены экспериментальные зависимости степени превращения (P_g) льда в газовый гидрат от концентрации ПВП и времени нахождения образца в атмосфере гидратообразующего газа. Представленные на рисунке 2 данные свидетельствуют о многостадийности процесса формирования образцов газогидрата фреона-12 на основе модифицированного льда с различной концентрацией ПВП.

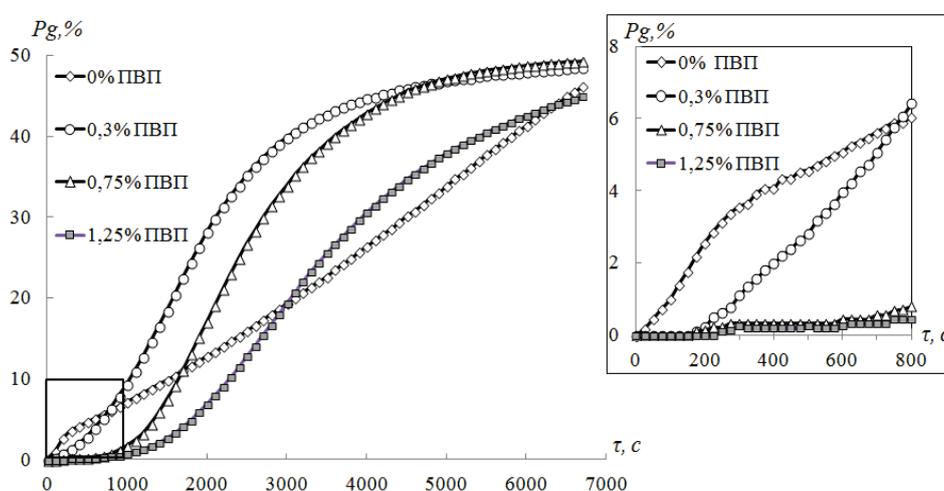


Рис. 2. Динамика роста степени превращения льда в газовый гидрат при температуре 263 К в зависимости от концентрации поливинилпирролидона

Из анализа данных, соответствующих интервалу времени $0 \leq \tau \leq 200$ с, видно, что для чистого льда характерны безиндукционное зародышеобразование и наибольшая начальная скорость роста гидрата по сравнению с модифицированным льдом.

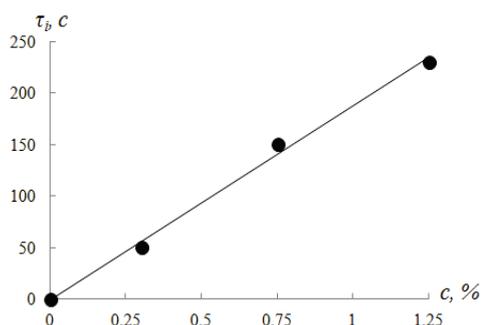


Рис. 3. Увеличение индукционного периода гидратообразования с ростом концентрации поливинилпирролидона

В свою очередь образцы, содержащие ПВП, характеризуются наличием времени задержки начала гидратообразования (индукционный период гидратообразования), которое увеличивается с ростом концентрации ПВП (рис. 3).

Этот факт, несомненно, свидетельствует о сохранении ингибирующих способностей ПВП при нахождении его в замороженных водных растворах. Наблюдаемый без-

гидратный режим, вероятнее всего, определяется кинетическими затруднениями формирования газогидратных ячеек фреона-12 из-за связывания молекул воды молекулами ПВП, количество которых увеличивается с ростом концентрации ПВП [9, 10].

Обращает на себя внимание тот факт, что после образования зародышей гидрата наблюдается массовая его кристаллизация, которая, по сравнению с чистым льдом, в течение длительного времени характеризуется высокой скоростью роста гидрата фреона-12 при концентрациях ПВП $\geq 0,3$ % (см. рис. 2). В данном случае, по всей видимости, сказываются разрыхляющие свойства используемого полимера, при нахождении его в замороженных водных растворах. Это приводит к формированию развитой межфазной поверхности на границе лед — газ, что способствует повышению скорости роста газового гидрата на основе модифицированного льда.

Благодаря активному росту газогидрата фреона-12 при наличии ПВП, в течение длительного времени степень перехода модифицированного льда в гидрат в несколько раз превосходит значения P_g , полученные на основе чистого льда (см. рис. 2). Следует отметить, что данный эффект наиболее заметен для концентрации ПВП равной 0,3 и 0,75 % по причине малых значений индукционного периода гидратообразования. В дальнейшем с ростом концентрации ПВП эффективность роста гидрата снижается из-за уменьшения количества льда, способного участвовать в гидратообразовании.

На заключительной стадии эксперимента на снижение скорости роста гидрата сказывается также образование газогидратной корки. Она уменьшает диффузионный поток газа к фронту гидратообразования, что наиболее заметно для образцов газогидрата, образованного на основе модифицированного льда. В конечном итоге все эти факторы приводят к тому, что рост газогидрата существенно замедляется и достигаемая в экспериментах максимальная степень перехода льда в газогидрат не превышает 50 %.

Обращает на себя внимание тот факт, что газогидрат на основе чистого льда растет почти с постоянной скоростью, которая при наличии экранирующего действия газогидратной корки определяется диффузией молекул фреона-12 к фронту гидратообразования [11]. Следует отметить, что, в отличие от модифицированного льда, в данном случае газовый гидрат сохраняет тенденцию активного роста вплоть до окончания эксперимента. При этом достигаемая максимальная степень гидратообразования образца близка, при прочих равных условиях, к максимальной степени гидратообразования, получаемой в экспериментах с модифицированным льдом с концентрацией ПВП 0,3, 0,75 и 1,25 %.

Для увеличения степени гидратообразования P_g образцов, образованных из модифицированного льда, действенным способом может стать их термоциклирование с обязательным переводом через точку плавления льда [11]. Полученные результаты по увеличению скорости роста гидрата на основе модифицированного льда дают основание считать, что при термоциклировании удастся достичь максимально возможного превращения водной фазы в газогидрат за меньшее количество циклов, чем при использовании чистого льда.

Таким образом, в данной работе впервые исследована кинетика гидратообразования на основе частиц льда, полученных из замороженных водных растворов ПВП. По результатам P - V - T исследований синтеза газового гидрата фреона-12 на основе модифицированного и чистого льда сделаны выводы.

- Наибольшая скорость роста газогидрата фреона-12, образованного на основе модифицированного льда, наблюдается при значениях концентрации ПВП равной 0,3 и 0,75 %.
- Ингибирующие свойства ПВП сохраняются в замороженных водных растворах, что приводит к появлению отличного от нуля индукционного периода гидратообразования.

- Индукционный период образования гидрата фреона-12, синтезируемого на основе модифицированного льда, увеличивается с ростом концентрации ПВП.
- ПВП проявляет промотирующие свойства в замороженных водных растворах, что приводит к увеличению в несколько раз скорости роста гидрата фреона-12 на основе модифицированного льда по сравнению с его образованием из чистого льда.
- Установлено, что образование и рост газогидрата фреона-12 на основе модифицированного полимером ПВП льда происходят по многостадийному механизму из-за влияния различных факторов на активность перехода льда в гидрат.
- Максимальная степень гидратообразования, достигаемая в экспериментах с использованием ПВП, не превышает 50 %, что связано с экранирующим действием газогидратной корки и уменьшением количества льда, способного участвовать в гидратообразовании.

В дальнейшем планируется проведение более детальных исследований кинетики образования и роста гидрата фреона-12 в области концентраций ПВП меньших 0,3 %, где, согласно полученным результатам, реально снижение индукционного периода гидратообразования и следует ожидать увеличения скорости роста газогидрата по сравнению с его ростом при больших концентрациях исследуемого полимера.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2017 годы (приоритетное направление VIII.77.2.) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант НШ-9880.2016.5).

Библиографический список

1. Истомин В. А., Якушев В. С. Газовые гидраты в природных условиях. – М.: Недра. – 1992. – 236 с.
2. Effects of guest gas on pelletizing performance of natural gas hydrate (NGH) pellets / T. Murayama [et al.] // The 7th international conference on gas hydrate, Edinburgh, Scotland, United Kingdom. – July 17–21. 2011. Available at: <http://www.pet.hw.ac.uk/icgh7/papers/icgh2011Final00543.pdf> (accessed 19.04.2017).
3. Rivera J. J., Janda K. C. Ice Particle Size and Temperature Dependence of the Kinetics of Propane Clathrate Hydrate Formation // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – 116. – P. 19062–19072.
4. Inhibition–Promotion: Dual Effects of Polyvinylpyrrolidone (PVP) on Structure–II Hydrate Nucleation / W. Ke [et al.] // Energy & Fuels. – 2016. – Vol. 30, № 6. – P. 7646–7655
5. Kelland M. History of the development of low dosage hydrate inhibitors // Energy & Fuels. – 2006. – Vol. 20, № 3. – P. 825–847.
6. Sloan E. D., Koh C. A. Clathrate Hydrates of Natural Gases – 3 ed. Boca Raton: CRS Press, Taylor & Francis Group. – 2007. – 721 p.
7. Заводовский А. Г., Мадьгулов М. Ш., Решетников А. М. Равновесные условия и область метастабильных состояний газогидрата фреона-12 // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, № 12. – С. 1845–1850.
8. Рост газовых гидратов в эмульсии вода/масло по данным метода дифференциального термического анализа / А. Г. Заводовский [и др.] // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2014. – № 2. – С. 82–88.
9. Jellinek H. H. G., Fok S. Y. Freezing of aqueous polyvinylpyrrolidone solutions // Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. – 1967. – Vol. 220, № 2. – P. 122–133.
10. Freezing patterns in quench frozen, freeze-dried polyvinylpyrrolidone / P. Scheie [et al.] // Journale of Microscopy. – 1982. – Vol. 126, № 3. – P. 237–242.
11. Заводовский А. Г., Мадьгулов М. Ш., Решетников А. М. Кинетика роста газогидрата фреона-12 при термоденатурации образца // Криосфера Земли. – 2017. – Т. XXI, № 5. – С. 55–62.

Сведения об авторах

Мадьгулов Марат Шаукатович, младший научный сотрудник, Институт криосферы Земли СО РАН, г. Тюмень, тел. 8(3452)688709, e-mail: marat747@gmail.com

Заводовский Алексей Геннадьевич, к. ф.-м. н., старший научный сотрудник, Институт криосферы Земли СО РАН, г. Тюмень, тел. 8(3452)688709, e-mail: zag-2-57@yandex.ru

Щипанов Владимир Павлович, д. х. н., профессор кафедры общей и физической химии, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)230497

Information about the authors

Madygulov M. Sh., Junior Researcher of Earth Cryosphere Institute SB RAS, Tyumen, phone: 8(3452)688709, e-mail: marat747@gmail.com

Zavodovsky A. G., Candidate of Physics and Mathematics, Senior Researcher of Earth Cryosphere Institute SB RAS, Tyumen, phone: 8(3452)688709, e-mail: zag-2-57@yandex.ru

Shchipanov V. P., Doctor of Chemistry, Professor at the Department of General and Physical Chemistry, Industrial University of Tyumen, phone: 8(3452)230497