



УДК 622.276.72

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ТА ЇХ СУМІШЕЙ З ЕЛЕКТРОЛІТАМИ НА ПРОЦЕС ГІДРАТОУТВОРЕННЯ

В. І. Дмитренко,

кандидат технічних наук, доцент,

Вищий навчальний заклад Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі»,
Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка

На основі експериментальних досліджень виявлена можливість зниження температури гідратоутворення при використанні поверхнево-активних речовин, що представляє практичну цінність для розробки нових інгібіторів гідратоутворення та технологій антигідратного захисту в газовій промисловості.

Ключові слова: гідрат, інгібітор, природний газ, гідратоутворення, бішофіт.

THE INFLUENCE SURFACTANT AND THEIR MIXTURE WITH ELECTROLYTES ON GAS HYDRATE FORMATION

V. Dmytrenko,

Ph.D., Associate Professor,

Poltava University of Economics and Trade,
Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University

The experimental results show that the temperature hydrateformation to presence of chemical components are reduced. There results represent practical value for development of new inhibitors hydrateformation and antyhydrate technologies in a gas industry.

Keywords: hydrate, inhibitor, natural gas, hydrateformation, bischofite.

Постановка проблеми і стан її вивчення.

Техногенні газові гідрати утворюються в системах видобування, підготовки та транспорту газу: в привибійній зоні, в стовбурах свердловин, в шлейфах, внутрішньопромислових колекторах, в системах промислової та заводської підготовки газу, а також в магістральних газотранспортних системах. Застосування інгібіторів – технологічно гнучкий метод, який не потребує дорогого обладнання. Введення інгібітору можливе практично на будь-якій ділянці газового потоку, тому метод попередження утворення та руйнування гідратів за допомогою інгібіторів привертає особливу увагу експлуатаційників та дослідників.

В зв'язку з появою нових даних про вплив хімічних добавок на кінетику та структуру гідратоутворення, зростає інтерес до вивчення процесу з використанням сумішей термодинамічних інгібіторів гідратоутворення та поверхнево-активних речовин.

Результати досліджень важливі для розробки технологій попередження процесів гідратоутворення і оцінки їх ефективності. З іншого боку, з метою зберігання природного та інших газів, а також розділення багатокомпонентних газових сумішей може використовуватися метод переводу їх в газогідратний стан із застосуванням добавок ПАР. Поки що пропозиції про використання газових гідратів для зберігання або транспортування природного газу не знайшли промислового застосування. Однак вони інтенсивно обговорюються і складають один з найперспективніших напрямків розробки гідратних технологій для сучасної газової промисловості.

Метою роботи є дослідження закономірностей процесу гідратоутворення в присутності поверхнево-активних речовин та їх суміші з електролітами.

Експериментальна частина. Для отримання гідратів використовувався технічний

пропан (склад газу, %мол.: C_1 –0,225, C_2 –2,11, C_3 –93,735, i - C_4 –2,747, n - C_4 –1,036, CO_2 –0,147) та розчини ПАР в бідистильованій воді та бішофіті. Аналіз газу виконаний на газовому хроматографі «СХ-04ПТ»). Використання пропану в якості моделі гідратуутворюючого газу пояснюється тим, що гідрати пропану

мають такий самий тип кристалічної структури (КС-II), що і гідрати природного газу при вмісті в них пропану більше 0,2 мол.% [1]. Порівняно низькі рівноважні тиски для системи вода – гідрат – пропани дозволили легко візуалізувати процес гідратуутворення (табл. 1).

Таблиця 1 – Квадрупольні точки для гідратів вуглеводневих компонентів природного газу

Компонент	Q ₁		Q ₂	
	T, К	P, МПа	T, К	P, МПа
метан	272,95	2,51	-	-
етан	273,1	0,51	287,85	3,39
пропан	273,15	0,176	278,85	0,552
ізо-бутан	273,15	0,113	275,03	0,167

В якості інгібітору гідратуутворення був обраний бішофіт. Він має найвищу серед відомих інгібіторів антигідратну активність, достатньо низьку для помірного клімату України температуру замерзання ($\approx -30^\circ C$), високу ефективність для попередження утворення гідратних пробок, відносно низьку вартість [2,3]. Для досліджень використали розчин природного бішофіту ($MgCl_2$) Затуринського родовища. У зв'язку зі складністю отримання гідрату в присутності висококонцентрованих розчинів бішофіту через високий інгібіторний ефект ($\Delta T \approx 26^\circ C$), в експериментах використані роз-

чини бішофіту 10% мас. концентрації ($\Delta T \approx 14^\circ C$). В якості поверхнево-активних добавок досліджено катіоноактивну речовину КІ-1-М та амфотерну – кокаміпропілбентаїн (КАПБ).

Умови гідратовідкладення вивчали в динамічних умовах на експериментальній установці, схема якої наведена на рис. 1. Основним елементом установки є герметичний реактор, який має форму циліндричного стакану з корисним об'ємом 300 см³, виготовлений з органічного скла, що дозволило здійснювати контроль процесів всередині реактора.

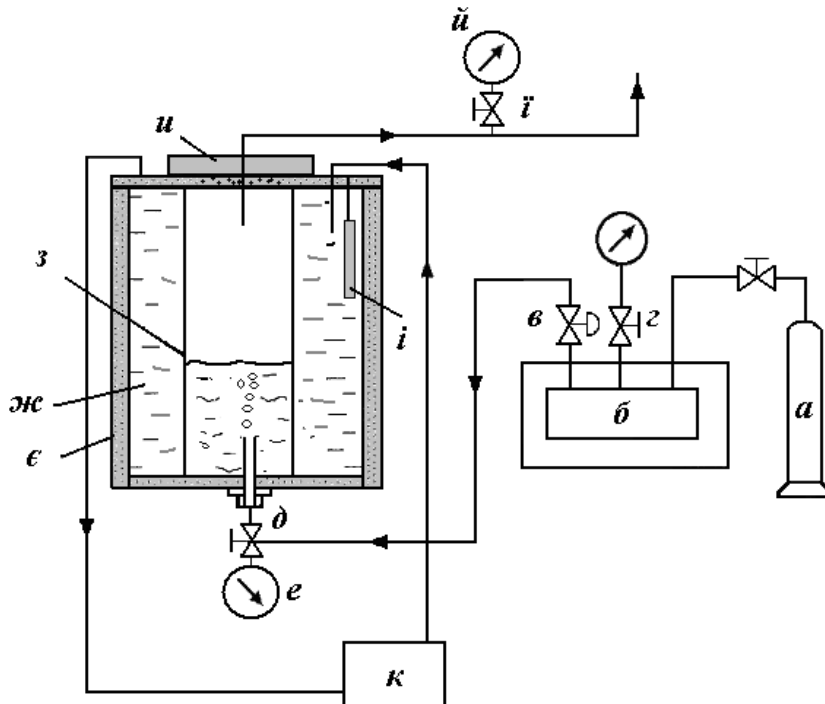


Рис. 1. Схема експериментальної установки для досліджень процесів гідратуутворення: а – балон з газом; б – буферна ємність з газом (термостатується); в, з – газовий редуктор; д – впускний кран; е, й – манометр; ж – охолоджувальна камера; з – реактор; и – кришка; і – термометр; і̇ – випускаючий кран; к – холодильник.

В реактор заливали розморожену охолоджену досліджувану рідину з кристаликами твердої фази. Газ із балону через випускний кран під тиском 0,4 МПа подавали до реактора і випускали під тиском 0,35 МПа при заданій температурі. Температурний режим в камері був створений та регулювався охолоджувальною рідиною, яка подавалась в рубашку реактора.

Експеримент закінчувався, коли вся рідина в реакторі переходила в тверду фазу, фіксували умови та час гідратоутворення.

Результати та обговорення

Відомо, що добавки ПАР концентрацією 0,1 % не змінюють рівноважні умови гідратоутворення газів [4-6]. Висновок впливає з того факту, що поверхнево-активні речовини в малій концентрації не можуть помітно вплинути на хімічний потенціал води в розчині, який визначається як :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(1 - x)$$

де μ_0 – хімічний потенціал чистої води, x – мольна частка ПАР в розчині.

Для з'ясування характеру процесу гідратоутворення в процесах видобування та підготовки газу визначені температура утворення гідрату ($p = \text{const}$) в динамічних умовах при дії дистильованої води, водних розчинів ПАР 0,1 % мас., розчину бішофіту 10 % мас. та суміші бішофіту 10 % мас. з ПАР 0,1 % мас.

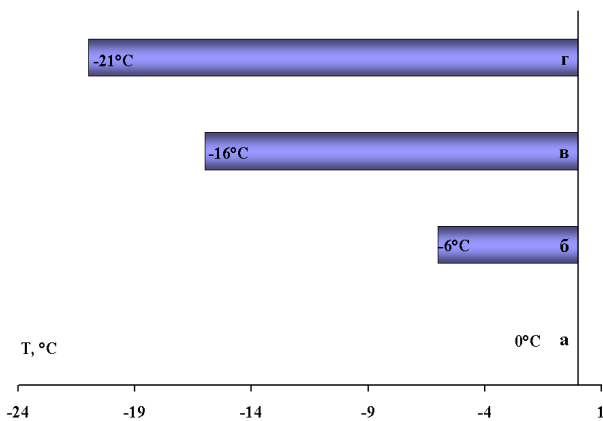


Рис. 2. Температура відкладення гідрату пропану в динамічних умовах $P=0,4$ МПа в присутності різних рідин: а – дистильована вода, б – водний розчин ПАР 0,1 % мас., в – розчин бішофіту 10 % мас., г – розчин бішофіту 10 % мас. з добавкою ПАР 0,1 % мас.

Тип формування гідратів у присутності ПАР повністю відрізнявся від контрольного дослідження. Так, в присутності ПАР гідрат формувався на поверхні розчину та на стінках реактору (рис. 3). В контрольному досліді з дисти-

льованою водою гідрат утворювався як суцільне тіло у всьому об'ємі реактора зайнятого рідиною. Аналогічний гідрат одержали з бішофіту. Добавка ПАР 0,1 % мас. дозволила знизити температуру гідратоутворення на 6 °C (рис. 2).

Отримані результати свідчать не про уповільнення гідратоутворення, а про зниження швидкості гідратовідкладення. Пухкі гідрати, які утворюються в присутності ПАР є зародками процесу гідратоутворення, виносяться потоком газу, чим пояснюється видиме зниження температури гідратоутворення.

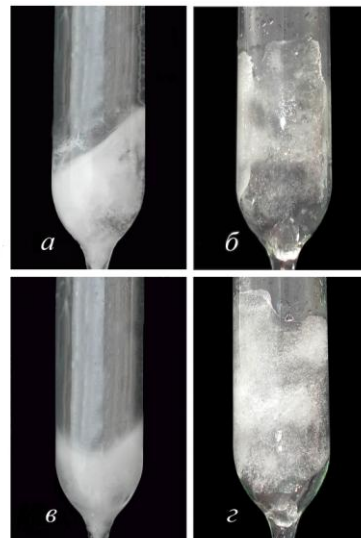


Рис.3 Гідрат в системі ПАР – бішофіт/вода-пропан: а – гідрат пропану отриманий з води; б – гідрат пропану отриманий з розчину ПАР 0,1% мас.; в – гідрат пропану отриманий з бішофіту 10 % мас.; г – гідрат пропану отриманий з розчину бішофіту 10 % мас. з добавкою ПАР 0,1% мас.

Дані закордонних вчених про вплив ПАР на гідратоутворення метану [7,8], етану, природного газу дозволили вважати, що встановлені нами особливості утворення гідратів пропану в присутності ПАР мають загальний характер і підтвердили правильність зробленого вибору на користь пропану для моделювання процесу гідратоутворення.

Таким чином, на основі експериментальних досліджень виявлена можливість зниження температури гідратоутворення при дії хімічних добавок, що становить практичну цінність для розробки нових інгібіторів гідратоутворення та технологій антигідратного захисту в газовій промисловості. Лабораторні експерименти з визначення антигідратних властивостей інгібіторів є важливою стадією при розробці інгібіторів гідратоутворення та технологій антигідратного захисту в газовій промис-

ловості. Незважаючи на складність точного відтворення технологічних умов процесу гідратуутворення на стадії лабораторних експериментів, за умови грамотного методологічного підходу до постановки експерименту, можна виявити та підібрати реагенти комплексного інгібітору гідратуутворення та гідратовідкладення, оптимальні за своїми захисними та технологічними властивостями для захисту конкретного газопромислового об'єкту.

Висновки:

1. В присутності поверхнево-активних речовин КІ-1М та КАПБ утворюються пористі гідрати.
2. Додаток поверхнево-активних речовин КІ-1М та КАПБ до розчину бішофіту дозволяє знизити температуру гідратовідкладення на 6 °С в динамічних умовах.

Література

1. Истомин В. А. Газовые гидраты в природных условиях / В. А. Истомин, В. С. Якушев. – М. : Недра, 1992. – 236 с.
2. Андрущенко Ф. К. Растворы электролитов как антигидратные ингибиторы / Андрущенко Ф. К., Васильченко В. П., Шагайденко В.И. – Харьков : Выща школа, 1973. – 38 с.

На основе экспериментальных исследований выявлена возможность снижения температуры гидратообразования при использовании поверхностно-активных веществ, что представляет практическую ценность для разработки новых ингибиторов гидратообразования и технологий антигидратной защиты в газовой промышленности.

Ключевые слова: гидрат, ингибитор, природный газ, гидратообразования, бишофит.

Відомості про автора:

Дмитренко Вікторія Іванівна, кандидат технічних наук, доцент, Вищий навчальний заклад Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі», доцент кафедри обладнання нафтових і газових промислів, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, Україна, 36011, м. Полтава, Першотравневий проспект, 24.

E-mail: DmytrenkoViktoriya@pntu.edu.ua.

orcid.org/0000-0002-1678-2575.

3. Истомин В. А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа / В. А. Истомин, В. Г. Квон. – М. : ООО «ИРЦГазпром», 2004. – 506 с.
4. Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55 MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter / P. Gayet, C. Dicharry, G. Marion [et al.] // Chemical engineering science. – 2005. – V. 60, № 21. – P. 5751-5758.
5. Zhong Y. Surfactant effects on gas hydrate formation / Y. Zhong, R. E. Rogers // Chemical Engineering Science. – 2000. – V. 55, № 19. – P. 4175-4187.
6. Karaaslan U. Surfactant as hydrate promoters? / U. Karaaslan, M. Parlaktuna // Energy & Fuels. – 2000. – V. 14, № 5. – P. 1103-1107.
7. Formation and dissociation studies for optimizing the uptake of methane by methane hydrates / D. D. Link, P. E. Ladner, H. A. Elsen [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2003. – V. 211, № 1. – P. 1-10.
8. Experiments on fast nucleation and growth of HCFC141b gas hydrate in static water columns / J. Li, K. Guo, D. Liang [et al.] // International Journal of Refrigeration. – 2004. – V. 27, № 8. – P. 932-939.