



УДК 550.42

THE INFLUENCE OF CHEMICAL SUBSTANCES ON DIVERS DEVELOPMENT

ВПЛИВ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН НА УТВОРЕННЯ ГІДРАТІВ

Mykhailovska O.V./ Михайловська О.В.

s.t.s., as.prof. / к.т.н., доц.

ORCID:0000-0001-7451-3210

Sitnik S.V./ Ситник С.В.

*student/ студент**Poltava National Technical Yuri Kondratuk University, Poltava, May 1st Avenue 24, 36000**Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, Полтава,**Периотравневий проспект 24, 36000*

Анотація. В статті досліджено утворення газових гідратів в реакторі гідратоутворення при певних умовах. Отримані результати важливі для розробки нових способів запобігання гідратоутворення та оцінки їх ефективності. Виявлено, що добавки поверхнево активних речовин (сульфанол) у малих концентраціях близько 0,1% пришвидшують гідратоутворення.

Ключеві слова: газовий гідрат, поверхнево активна речовина, утворення, інгібітор.

Вступ.

Історія вивчення газових гідратів налічує двісті років. Важливу роль в ній сиру відкриття властивості природних газів знаходитися в земній корі у твердому стані, зроблене В.О. Істоміним, Ю.Ф. Макогоном, В.С. Якушевим В.В. Клименком [1,2,4] в кінці 60-х років минулого сторіччя. Завдяки роботам радянських вчених стало ясно, що гідрати природних газів існують в земній корі як природні мінерали, на мільйони років випередивши свій лабораторне відкриття. Наступні оцінки підтвердили, що мінімальна кількість природного газу, головним чином метану, в скупченнях газових гідратів на нашій планеті можна порівняти з підтвердженими запасами звичайного природного газу. Сьогодні газові гідрати вважаються найперспективнішим нетрадиційним джерелом вуглеводневої сировини та енергії в 21 столітті, що стимулювало їх широкомасштабне вивчення в багатьох лабораторіях і наукових центрах в усьому світі [5,6].

Серед основних напрямів фізико-хімічних досліджень газових гідратів вивчення кінетики гідратоутворення представляється однією з найбільш важливих і складних завдань. З практичної точки зору результати кінетичних досліджень необхідні для моделювання процесів гідратоутворення в системах видобутку і збору природного газу для попередження їх утворення, коли неможливо забезпечити безгідратний режим експлуатації технологічного устаткування. Ці результати важливі також для розробки нових способів запобігання гідратоутворення та оцінки їх ефективності.

Основний текст У зв'язку з появою нових даних про вплив хімічних добавок на швидкість гідратоутворення і ступінь перетворення води в гідрат спостерігається посилення інтересу до кінетики гідратоутворення із застосуванням добавок і інгібіторів. Застосування поверхнево-активних



речовин (ПАР) дозволяє по-новому підійти до оцінки перспектив використання газогідратних технологій у газовій промисловості.

За хімічною будовою поверхнево-активні речовини поділяються на два великих класи. Це, з одного боку, органічні ПАР з дифільними молекулами, поверхнево-активні на більшості міжфазних меж (природньо, нижче температури їхнього розкладання), які забезпечують лише відносно невелике зниження міжфазного натягу (на 30 – 40 мДж/м²). З іншого боку, це найрізноманітніші, насамперед, неорганічні речовини, що мають вибіркову, але часто дуже високу поверхневу активність стосовно певної конкретної границі розділу. Ці речовини здатні викликати дуже різке зниження міжфазного натягу (легкоплавкі метали стосовно певних більш тугоплавких, вода стосовно ряду солей тощо).

Дослідження впливу ПАР на швидкість утворення гідратів досліджено на установці розробленій М.М. Педченком [3]. Багатофункціональна дослідна газогідратна установка має реактор модульного типу, може компонуватися одним чи кількома модулями з уніфікованими фланцевими з'єднаннями, утворюючи різну внутрішню конфігурацію.

Описана нижче модифікація даної установки дає можливість відпрацьовувати елементи технології утворення і дисоціації газогідратів природного газу. Проведені на даній установці експерименти дають можливість запропонувати на її основі конструкцію дослідно-промислового зразка установки по видобуванню і підготовці природного газу. Схема лабораторної газогідратної установки зображена на (рис 1).

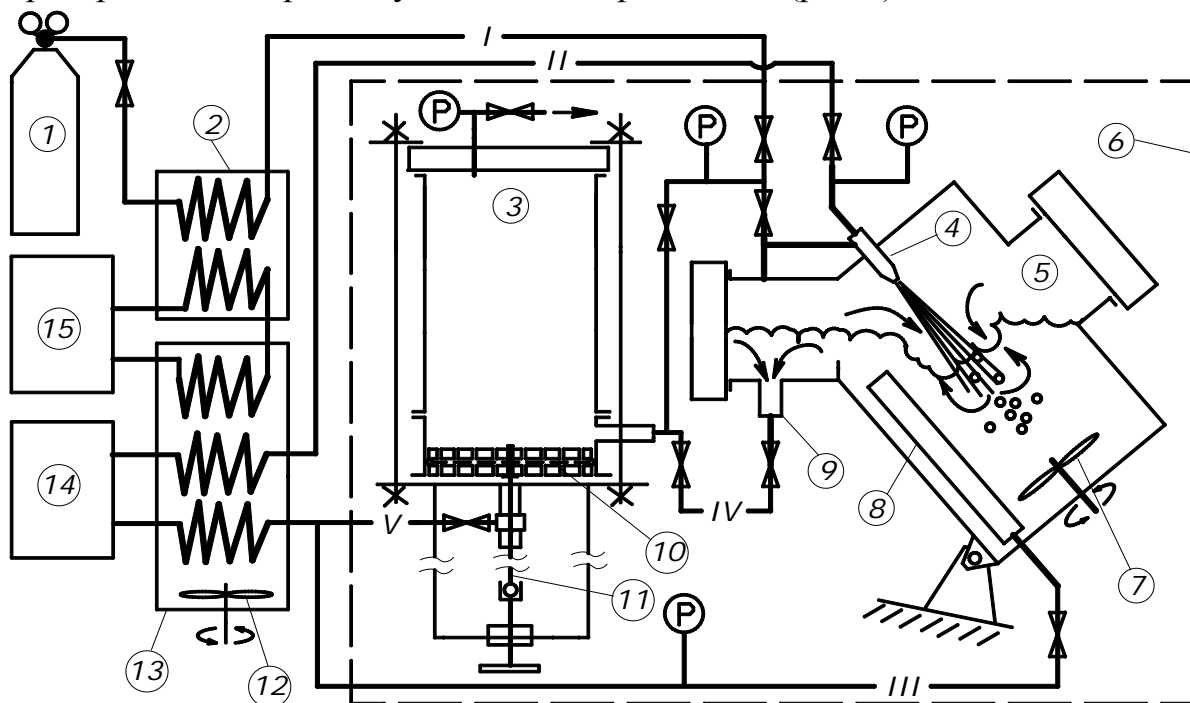


Рис. 1. Схема газогідратної дослідної установки [3].

1 – газовий балон; 2, 13 – теплообмінники; 3 – накопичувач (ємність для дисоціації гідрату); 4 – гідравлічна мішалка; 5 – реактор; 6 – термостатований простір; 7, 12 – мішалка механічна; 8 – фільтр; 9 – штуцер виведення гідратної пульпи; 10 – поршень з вмонтованим фільтрувальним елементом; 11 – шток; 14 – насос; 15 – холодильний агрегат; потоки: I – газ; II, III, V – вода; IV – водо гідратна суміш.



Робочий об'єм реактора перед дослідом повністю заповнювався водою і вакуумувався протягом 4 год. Загальний об'єм реактора і теплообмінників складає 5,4 л. Для створення умов контакту газової і рідинної фаз частину води в реакторі витіснили досліджуванним газом. Підвищили тиск газу до 1,5 МПа (що є нижчим від попередньо розрахованих рівноважних умов гідратуутворення). Активним перемішуванням механічною мішалкою створені умови для швидкого насичення води досліджуванним газом для його максимального насичення. Далі вода в реакторі була структурована шляхом трьохразового утворення льодогідратної суміші при перемішуванні з подальшою дисоціацією газогідрату. Такий прийом дозволив змодельювати умови, що будуть проходити при роботі проекрованої промислової установки, врахувавши різницю в параметрах гідратуутворення між звичайною і структурованою таким чином водою. Оскільки відомо, що швидкість гідратуутворення такої структурованої води, якщо її не нагрівати вище 30°C є значно вищою (в зв'язку з наявністю в ній структурних зародків гідратуутворення). Серія дослідів проведено при температурі $t = 3,1^{\circ}\text{C}$ (початкова температура процесу в реакторі). Перед проведенням дослідів при цій температурі з газових балонів відбиралася проба газу для проведення хроматографічного аналізу (еталонна проба). Згідно нього склад газу для проведення дослідів складається з 18,286 % метану, 12,269 % етану, 12,41 % пропану, 1,658 % *i*-бутану, 8,694 % *n*-бутану, 1,502% C_{5+} , 40,069 % азоту, 1,022 % вуглекислого газу, 4,091 % кисню. Склад газу підібрано таким чином, щоб з одного боку він був оптимальним для проведення комплексу лабораторних досліджень а з іншого – ефективно моделював властивості природного, попутного і технологічних газів.

Для проведення експерименту застосували слабо мінералізовану воду (933,3 мг/л, рН 6,96).

Також провели дослідження утворення гідратів при додаванні ПАР – сульфанолю 0,1%. Сульфанол – це синтетичний ПАР, представлений у вигляді суміші солей натрію. Являє собою водорозчинну коричневу пасту, плинної текстури без запаху. Основний компонент – алкілбензолсульфонат.

В результаті експерименту виявлено, що додавання сульфанолю концентраціях близько 0,1% пришвидшують гідратуутворення. Цю здатність можливо використати при розробленні інгібітора гідратуутворення, при утворенні льодогідратних блоків.

Заключение и выводы.

В результаті проведених експериментів можна рекомендувати для використання в конструкції установки М.М. Педченка в промислових та напівпромислових умовах для утворення гідратів. Побудована за таким принципом установка буде відзначатись простотою, надійністю.

Добавки поверхнево активних речовин (сульфанол) у малих концентраціях близько 0,1% пришвидшують гідратуутворення.

Литература:

1. Истомин В.А. Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин,



В.С. Якушев. – М.:Недра, 1992. – 236 с.

2. Клименко В.В., Зоценко М.Л., Бандуріна О.В., Педченко Л.О. Підвищення ефективності видобування і підготовки газу з виснажених родовищ шляхом застосування газогідратної технології // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. Вип 2/2012(73). – С. 92-95

3. Пат. України на винахід № 105208 Застосування рідинно-газового струминного апарата з подовженою камерою змішування як контактної пристрою для утворення газових гідратів / Педченко Л.О., Педченко М.М.; заявник і власник патенту Педченко М.М. – № а 2011 11349; опубл. 25. 04. 2014; Бюл. № 8.

4. Якушев В.С. Современное состояние газогидратных технологий. Обз. инф. / В.С. Якушев, Ю.А. Герасимов, В.Г. Квон, В.А. Истомина. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2008. – 88 с.

5. Natural Gas Hydrate and Growth on Suspended Water Droplet / [D.L. Zhong, D.P. Liu, Z.M. Wu, L.Zhang] // Proceeding of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, CANADA, July 6 – 10, 2008. – 11 p.

6. Chacin M.C.G. Phenomenological modeling of hydrate formation and dissociation. In Advances in the Study of Gas Hydrates / M.C.G. Chacin, R.G. Hughes, F. Civan, C.E Taylor // Kluwer Academic/Plenum Publishers: – New York, NY, USA. – 2004. – P. 27–38.

References:

1. Istomin V.A. (1992) Gazovyye gidraty v prirodnykh usloviyakh [Gas hydrates in natural conditions] / V.A. Istomin, V.S. Yakushev. - M.: Nedra, 1992. - 236 p.

2. Klimenko VV, Zotsenko M.L., Bandurina O.V., Pedchenko L.O. (2012) Pidvyshchennya efektyvnosti vydobuvannya i pidhotovky hazu z vysnazhenykh rodovyshch shlyakhom zastosuvannya hazohidratnoyi tekhnolohiyi [Increasing the efficiency of extraction and preparation of gas from depleted deposits by application of gas-hydrated technology] // Bulletin of the KrNU named after Mykhailo Ostrogradsky. Tip 2/2012 (73). - S. 92-95

3. Pat. Of Ukraine at wynad No. 105208 Zasosuvannya ridinno-gas struminnogo aparata with podovzhenoy camera zmishuvannya yak contact attachment for the establishment of gas gidroviv [Application of a liquid gas jet apparatus with an elongated mixing chamber as a contact device for the formation of gas hydrates] / Pedchenko L.O., Pedchenko MM; the applicant and the owner of the patent Pedchenko MM - № a 2011 11349; publ. 25. 04. 2014; Bul. No. 8

4. Yakushev V.S (2008) Sovremennoye sostoyaniye gazogidratnykh tekhnologiy. [Modern state of gas hydrate technologies]. A discussion info / V.S Yakushev, Yu.A. Gerasimov, V.G Kwon, V.A Istomin - M.: LLC "IRTS Gazprom", 2008. - 88 p.

5. Natural Gas Hydrate and Growth on Suspended Water Droplet / [D.L. Zhong, D.P. Liu, Z.M. Wu, L.Zhang] // Proceeding of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, CANADA, July 6 – 10, 2008. – 11 p.

6. Chacin M.C.G. Phenomenological modeling of hydrate formation and dissociation. In Advances in the Study of Gas Hydrates / M.C.G. Chacin, R.G. Hughes, F. Civan, C.E Taylor // Kluwer Academic/Plenum Publishers: – New York, NY, USA. – 2004. – P. 27–38.

Abstract. In connection with the emergence of new data on the influence of chemical additives on the rate of hydration formation and the degree of conversion of water to hydrate, there is an increased interest in the kinetics of hydration formation with the use of additives and inhibitors. The use of surfactants (surfactants) allows a new approach to assessing the prospects of using gas-



hydrated technologies in the gas industry. Investigation of the influence of surfactant on the rate of formation of hydrates was investigated on the installation developed by M.M Pedchenko. The multi-functional experimental gas-hydrated unit has a modular reactor, can be arranged by one or more modules with unified flange connections, forming a different internal configuration. Conducted experiments on the formation of hydrates with the addition of surfactant sulfanol 0.1%. Sulfanol is a synthetic surfactant, represented as a mixture of sodium salts. As a result of the conducted experiments it is possible to recommend for use in industrial and semi-industrial conditions for the formation of hydrates. Built on this principle, the installation will be marked by simplicity, reliability.

Additives of surfactants (sulfanol) at low concentrations of about 0.1% accelerate hydrate formation.

Key words: *gas hydrate, surfactant, formation, inhibitor.*

Стаття відправлена: 14.11.2018 р.
© Михайловська О.В., Ситник С.В.