

УДК 548.562

П.А. Нефёдов, А.А. Джеджерова, В.А. Истомина, С.И. Долгаев, В.Г. Квон

Особенности кинетики гидратообразования метана в водных растворах электролитов

Актуальность экспериментальных исследований процессов гидратообразования из засоленных растворов обусловлена перспективами освоения газоконденсатных месторождений Восточной Сибири, для которых характерна высокая минерализация пластовой и остаточной вод. Минерализация воды в коллекторе, как известно, приводит к изменению термобарических условий в призабойной зоне пласта, стволах скважин и системах промышленного сбора газа. Анализ литературы показывает, что имеется значительное количество работ по изучению и термодинамическому описанию фазовых равновесий газовых гидратов в растворах электролитов. Что касается экспериментального изучения процесса гидратообразования в растворах электролитов в лабораторных условиях, насчитывается только несколько публикаций.

Первой в этой области работала канадская группа профессора П.Р. Бишной [1], проводившая исследования в реакторе с мешалкой в растворах NaCl и KCl с различной минерализацией (до 8 % масс.) в узком диапазоне температур (270–274 К) при фиксированной скорости мешалки 400 об/мин. В указанной работе рассмотрен диффузионный механизм процесса гидратообразования. Предполагается, что на поверхности образовавшихся гидратных частиц имеется пленка воды, через которую диффундирует газ к поверхности гидрата.

Кинетика гидратообразования диоксида углерода и газовых смесей, содержащих диоксид углерода в растворах хлорида натрия, исследовалась пекинской группой профессора Т.-М. Гуо [2]. Эксперименты также проводились в реакторе с мешалкой.

Методический интерес представляет и сопутствующая работа [3], в которой дано описание кинетических кривых гидратообразования метана в дистиллированной воде и воде, содержащей ингибиторы (концентрация солей – до 5 % масс.). В соответствии с традиционными представлениями формальной кинетики был предложен механизм прохождения процесса, включающий стадии растворения газа, образования метастабильного гидратного кластера и роста частицы газового гидрата. Учитывалась потенциальная обратимость каждой стадии процесса, и было предложено общее кинетическое уравнение. Давление газа-гидратообразователя в ходе процесса не поддерживалось. Скорость поглощения метана рассчитывалась по падению давления в экспериментальной ячейке.

Таким образом, литература по термодинамике газовых гидратов в засоленных растворах достаточно обширна (см., например, [4–6]), тогда как по кинетике гидратообразования в растворах электролитов публикаций не так много – по существу, большинство из них так или иначе являются интерпретациями работ [1, 2].

В настоящей статье проведены экспериментальные исследования в более широком концентрационном диапазоне растворов электролитов (в растворе NaCl) и предложены механизм и модификация кинетической модели. Отражены модельные расчеты для практически важной ситуации (пластовая вода Чайдинского нефтегазоконденсатного месторождения (НГКМ)).

Оборудование

Для исследования кинетики образования газовых гидратов создана экспериментальная установка (реактор), специально адаптированная под изучаемый процесс, а также разработана методика проведения кинетических экспериментов в электролитных системах (водных растворах солей). Принципиальная схема установки изображена на рис. 1.

Ключевые слова:

газовые гидраты, гидратообразование, кинетика гидратообразования, минерализованные растворы.

Keywords:

gas hydrates, hydrate formation, formation kinetic, salt solution.

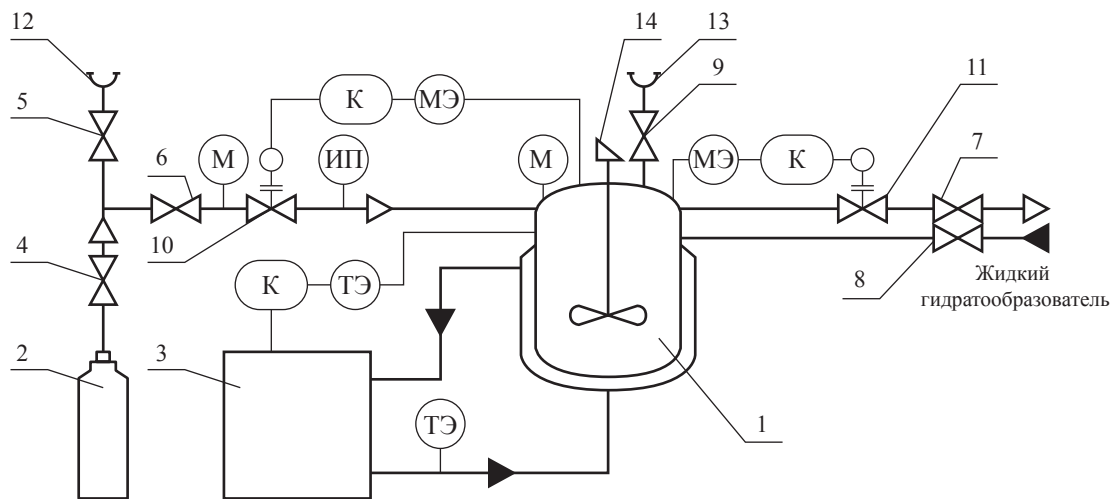


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для изучения кинетики гидратообразования: 1 – гидратная камера высокого давления с рубашкой Sonar фирмы Premex; 2 – баллон с гидратообразующим газом; 3 – система регулирования температуры процесса (термостат); 4–9 – запорные вентили; 10, 11 – вентили регулирующие (регулятор-измеритель давления); 12, 13 – выходы в атмосферу; 14 – привод мешалки; М – манометр аналоговый; МЭ – манометр электронный; ТЭ – термометр электронный (термометр сопротивления); К – контроллер; ИП – измеритель потока

Гидратная камера (реактор) со смотровым окном предназначена для исследований синтеза и разложения газовых гидратов при давлениях до 15 МПа в широком диапазоне температур.

Для поддержания заданных барических условий использовалась совокупность управляемых контроллером электромагнитных клапанов, обеспечивающих высокую точность регулирования давления за счет подачи газа. Погрешность измерения потока газа составляет 0,8 % от измеряемой величины. Система термостатирования отличается от стандартных термостатов тем, что вместо ванны используется расширительный сосуд, не подверженный влиянию изменяющихся температур. Охлаждение теплоносителя в рубашке камеры осуществляется по стандартному холодильному циклу «испаритель – конденсатор». Управление процессами в гидратной камере выполняется контроллерной системой и специализированной компьютерной программой.

Методическая часть

В гидратную камеру вводится 100 мл дистиллированной воды (либо раствор электролита заданной концентрации), после чего камера термостатируется до температуры проведения эксперимента. С целью насыщения метаном

водной фазы создается давление газа в камере на ~ 0,05 МПа ниже расчетного равновесного давления образования гидрата при температуре эксперимента. Насыщение газом проводится при работающей мешалке. Далее задается необходимое давление газа-гидратообразователя и (при достижении теплового равновесия) проводится эксперимент. После связывания в гидрат ~ 6 дм³ газа (в пересчете на стандартные условия: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 0,1\text{ МПа}$) эксперимент прекращается.

В качестве модельной пластовой воды был использован раствор хлорида натрия, минерализация варьировалась от 0 до 150 г/л. Более высокие минерализации требуют проведения экспериментов при давлениях, превышающих 15 МПа. Кроме того, повышение минерализации приводит к рискам выпадения кристаллов соли при температуре проведения испытаний.

Предварительно обсудим лимитирующую стадию кинетического процесса. Скорость процесса гидратообразования может лимитироваться:

- 1) массопереносом (диффузией газа к поверхности растущего гидрата);
- 2) собственно кинетикой химической реакции;
- 3) теплопереносом (поскольку происходит выделение теплоты в процессе реакции).

Ввиду высокой мощности термостатирующего узла установки и турбулизации потока в реакторе с мешалкой возможностью лимитирования скорости гидратообразования теплопереносом, вероятно, можно пренебречь.

Для определения гидродинамического режима экспериментов по изучению кинетики гидратообразования были проведены предварительные эксперименты, включающие снятие первичных кинетических кривых при варьировании количества воды и скорости оборотов мешалки при максимальной температуре эксперимента.

Экспериментальные точки, отражающие зависимость скорости поглощения газа от скорости мешалки в камере, показывают, что при низких оборотах мешалки с ростом скорости перемешивания среды в камере растет и скорость поглощения газа. При 650–700 об/мин скорость процесса гидратообразования достигает своего максимума и при дальнейшем повышении частоты вращения остается практически постоянной (несколько снижается). В связи с этим для проведения дальнейших исследований выбрана скорость мешалки (700 об/мин) и сделан предварительный вывод о лимитировании скорости внутренней кинетикой процесса.

Результаты

Температурные условия проведения экспериментов определены в диапазоне от 274,15 до 285,15 К. Давление газа менялось от 7,0 до 15,2 МПа. Термодинамические условия проведения экспериментов (температура, давление и фугитивность газа) представлены в табл. 1 и 2. Летучесть (фугитивность) метана рассчитывалась по уравнению состояния [7]. Проверка этого уравнения показала, что в рассматриваемой области температур и давлений отклонение в летучести с эталонным уравнением состояния метана (Госстандарт, 1979) находится на уровне 0,2 %. Условия для экспериментов с засоленными растворами выбирались исходя из фиксированной движущей силы процесса, выбранной как разность энергий Гиббса при экспериментальных и равновесных условиях.

В результате проведенных экспериментов получены кинетические кривые при различных термобарических условиях, отражающие количество связанного метана в процессе гидратообразования с течением времени. Первичные кинетические кривые при варьировании концентрации хлорида натрия в растворе представлены на рис. 2, согласно которому при переходе от дистиллированной воды к минерализованной (150 г/л) скорость процесса уменьшается практически на порядок.

Таблица 1

Термобарические условия проведения экспериментов в дистиллированной воде

Давление, P , МПа	Температура, T , К				
	274,15	277,15	281,15	283,15	285,15
P_1	10,00	10,00	11,00	13,00	14,00
P_2	8,50	8,50	10,50	12,00	13,00
P_3	7,00	8,00	10,00	11,00	12,00

Таблица 2

Термобарические условия проведения экспериментов на модельной минерализованной воде при температуре 274,15 К

Параметры	Минерализация, г/л					
	0	20	50	80	100	150
	минерализация, моль NaCl / моль р-ра					
	0,0000	0,0063	0,0155	0,0246	0,0310	0,0460
Равновесное давление, $P_{равн}$, МПа	2,965	3,066	3,434	3,910	4,333	5,718
Равновесная летучесть газа при температуре процесса, $f_{равн}$, МПа	2,767	2,858	3,170	3,570	3,918	5,008
Летучесть газа при проведении эксперимента, f при $f/f_{равн} = 2,19$, МПа	6,065	6,265	6,947	7,825	8,587	10,977
Давление эксперимента, $P_{эксп}$, МПа	7,15	7,41	8,43	9,79	12,40	15,22

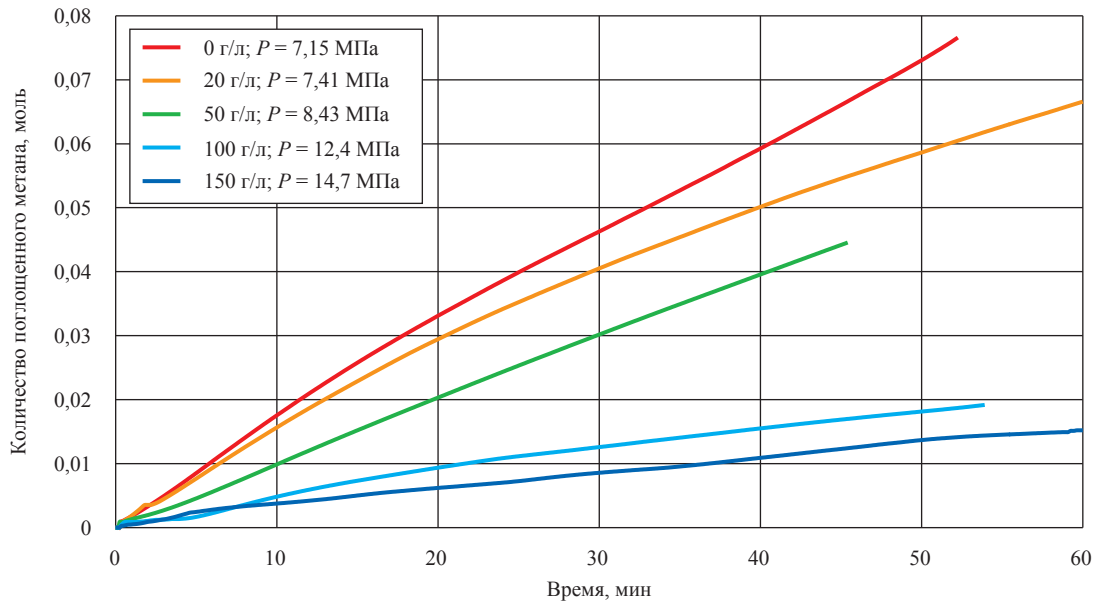


Рис. 2. Кинетические кривые гидратообразования в минерализованном растворе при одинаковом значении параметра $f/f_{равн} = 2,19$

При анализе экспериментальных кривых (см. рис. 2) выделяются два участка прохождения реакции:

- начальный – стадия нуклеации;
- срединный – стадия роста кристаллов гидрата.

По виду кривых поглощения метана можно сделать предварительный вывод о том, что скорость на стадии нуклеации при всех барических условиях несколько выше, чем последующая скорость роста кристаллов. Это можно объяснить достаточно высокой концентрацией растворенного газа в начальный период, так как согласно методике эксперимента проводилось насыщение газом практически до равновесного состояния. Затем скорость реакции замедлялась, что отвечает стадии роста гидрата. Дальнейшие изменения наклона кинетических кривых связаны с изменением природы процесса, а именно массовой кристаллизацией [4]. Ввиду слабой выраженности периода нуклеации и стохастичности этого процесса проводилось моделирование только стадии роста гидратов.

Обсуждение результатов

Первая стадия процесса – нуклеация гидратных частиц. Нуклеация представляет собой в основном гетерогенный процесс: на границе раздела фаз «газ – жидкость» образуются кластеры клатратоподобной структуры, сформированные из молекул воды и газа. Далее часть

кластеров разрастается до достижения критических размеров (по оценкам, $\approx 10^{-8} \div 10^{-7}$ м), образуя жизнеспособные зародыши. После этого с учетом превышения давления над равновесной кривой гидратообразования в системе «метан – вода» начинается рост гидратных частиц.

Рассмотрим следующую стадию роста гидратов. Она может проходить как в объемной фазе, так и на поверхности раздела фаз. При размешивании водогидратной суспензии в реакторе равномерно распределены пузырьки газа. Частицы гидрата после достижения критического радиуса попадают в эти пузырьки из водной фазы. Поверхность данных частиц является смоченной, поскольку в суспензии имеется постоянный контакт с водой. Поэтому на поверхности гидратных частиц при данном гидродинамическом режиме всегда имеется тонкая водная пленка. Рост гидрата осуществляется посредством диффузии газа к поверхности твердой фазы через тонкую водную пленку (погранслою). Соответственно, скорость гидратообразования на данной стадии напрямую связана с концентрацией растворенного газа в пограничном с гидратной частицей жидкостном слое (рис. 3).

Данная схема позволяет объяснить понижение скорости гидратообразования при повышении концентрации соли в растворе. Можно предположить, что при повышении концентрации соли в растворе происходит смена механизма процесса на диффузионный либо

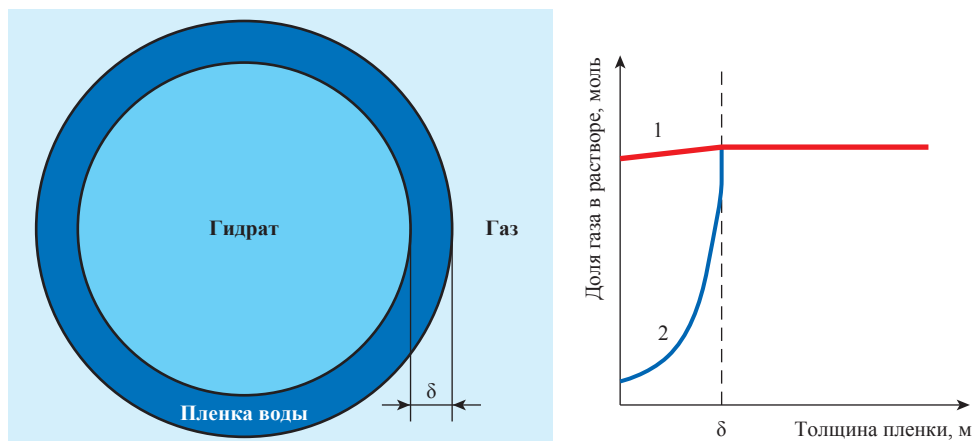


Рис. 3. Схема изменения концентрации газа в ходе гидратообразования при двух механизмах процесса на границе раздела «водный раствор газа – гидрат»: 1 – реакция, лимитируемая кинетикой процесса: диффузия газа протекает быстро (до полного насыщения воды либо состояния, близкого к полному насыщению); 2 – реакция, лимитируемая диффузией газа к поверхности раздела «гидрат – пленка» (возможно, для растворов с повышенной засоленностью); δ – толщина пограничного слоя, м

Стефановский (лимитирование процесса теплопереносом). Эта схема объясняет резкое падение скорости гидратообразования понижением растворимости газа в окологидратной пленке воды. Как представляется, на протяжении всего процесса роста гидратов в объемной фазе продолжается и процесс зарождения новых кристаллов, однако с гораздо более низкой скоростью из-за резкого понижения степени пересыщения раствора относительно начальных моментов реакции.

Перейдем к обсуждению движущей силы процесса. В литературе имеется ряд работ по определению движущей силы процесса гидратообразования, в том числе о разнице между экспериментальной и равновесной летучестями метана [8], разности между равновесной и экспериментальной температурами гидратообразования, об отношении между экспериментальной и равновесной летучестями [9]. По определению, движущая сила процесса – это превышение экспериментальной величины над равновесной. Авторы полагают, что за движущую силу процесса гидратообразования (ΔG) наиболее корректно принять разницу энергий Гиббса при термобарических условиях проведения эксперимента ($\Delta G_{\text{эксн}}$) и равновесных условиях при данной температуре ($\Delta G_{\text{равн}}$):

$$\Delta G = \Delta G_{\text{эксн}} - \Delta G_{\text{равн}} = RT \ln(f) - RT \ln(f_{\text{равн}}) = RT \ln \frac{f}{f_{\text{равн}}}, \quad (1)$$

где T – температура процесса, К; $R = 8,314$ Дж/(моль · К).

Учитывая, что при одной и той же выбранной движущей силе при повышении минерализации падает скорость процесса (кинетика зависит и от активности воды ($A_{\text{H}_2\text{O}}$)), экспериментальные данные обрабатывались с помощью модели вида:

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_{P,T} = K A_{\text{H}_2\text{O}} \exp(-\alpha m) \left[RT \ln \left(\frac{f}{f_{\text{равн}}} \right) \right]^\beta, \quad (2)$$

где n – количество прореагировавшего метана, моль; t – время процесса, мин; K – кинетическая константа; m – молярность водного раствора NaCl, г NaCl/кг воды; α , β – эмпирические коэффициенты.

Множитель $\exp(-am)$ в уравнении (2) учитывает отношение падения растворимости метана в водном растворе электролита при условиях эксперимента. Его структура выбрана по аналогии с видом уравнения Сеченова [10], описывающим уменьшение равновесной растворимости газа от минерализации раствора.

Температурная зависимость K описывалась уравнением типа Аррениуса. Следует отметить, что получаемая таким способом энергия активации является эффективной (поскольку кинетическая модель (2), разумеется, не отражает всех возможных механизмов процесса гидратообразования).

Обработка экспериментальных данных по общему уравнению (2) привела к следующей зависимости:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{P,T} = 1,0895 \exp\left(-\frac{3,908 \cdot 10^4}{RT}\right) A_{\text{H}_2\text{O}} \exp(-0,628m) RT \ln\left(\frac{f}{f_{\text{равн}}}\right). \quad (3)$$

Сравнивая уравнения (2) и (3), отметим, что параметр β оказалось возможным практически принять равным единице (при различных аппроксимациях экспериментальных данных β менялся в узком диапазоне 1,0–1,2). Это свидетельствует о том, что выбранная движущая сила процесса соответствует рассматриваемой задаче описания кинетических кривых. При пересчете коэффициента α из уравнения (2) в координаты уравнения Сеченова получается значение, равное 0,273. Усредненный для рассматриваемого в статье диапазона температур справочный коэффициент для описания растворимости метана в волевых системах по работе [10] равен 0,195, что указывает на падение скорости гидратообразования при практически симбатном понижении растворимости газа. Это можно считать аргументом в пользу механизма процесса с лимитирующей стадией диффузии газа к гидратной частице. Дополнительно с целью проверки статистической адекватности модели (3) был проведен анализ с помощью методов математической статистики, который заключался в моделировании кинетических кривых и сравнении их с полученными экспериментальными точками. Рассчитан критерий Фишера (F), и проведено сравнение с табличным значением ($F = 1,81$, $F_{\text{табл}} = 2,64$). По полученным значениям был сделан вывод о том, что предложенная модель является адекватной в температурной области проведения экспериментов при доверительном интервале 95 %.

Соотношение (3) может быть использовано для моделирования скорости гидратообразования при различных составах пластовой воды и различной общей минерализации. На рис. 4 представлен график относительной скорости гидратообразования

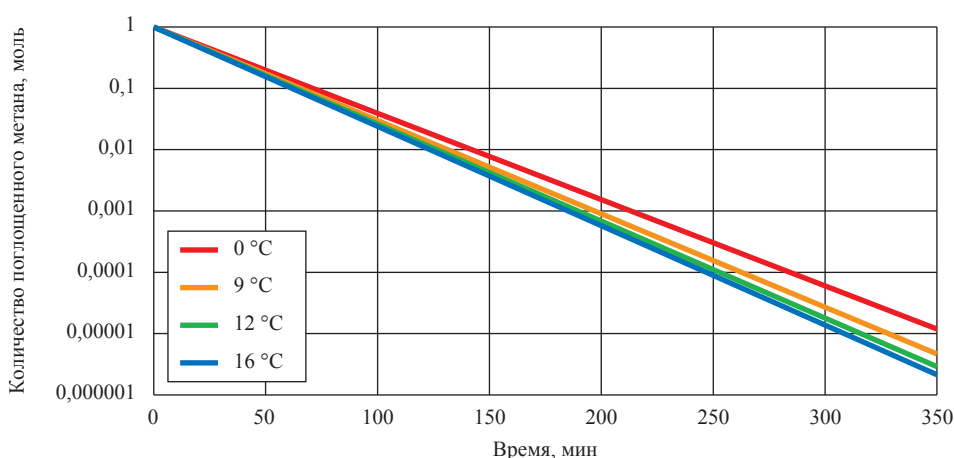


Рис. 4. Зависимость скорости гидратообразования в минерализованной воде относительно пресной (для состава пластовой воды Чайядинского НГКМ при давлении газа 13 МПа)

для термобарических условий Чайдинского НГКМ, отражающий, во сколько раз падает скорость гидратообразования в минерализованной воде относительно пресной.

В заключение необходимо подвести некоторые итоги.

Авторами проведены эксперименты по измерению скорости гидратообразования в реакторе с мешалкой из растворов NaCl различной концентрации. Для обработки экспериментов (на стадии роста гидратных частиц) были определены движущая сила процесса и его вероятный механизм. В результате обработки экспериментальных данных было получено ито-

говое кинетическое уравнение скорости процесса гидратообразования (3), для которого вычислены параметры эффективных констант. Показано, что при сохранении величины движущей силы с повышением концентрации NaCl в растворе скорость гидратообразования резко падает. Это позволяет сделать качественный вывод о том, что растворы электролитов являются не только термодинамически, но и кинетическими ингибиторами гидратов. Следовательно, водные растворы электролитов увеличивают допустимое время гидратоотложения в призабойной зоне скважины за счет уменьшения скорости процесса.

Список литературы

1. Dholabhai P.D. Kinetics of methane hydrate formation in aqueous electrolyte solutions / P.D. Dholabhai, N. Kalogerakis, P.R. Bishnoi // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1993. – V. 71. – P. 68–74.
2. Fan S.-S. Hydrate formation of CO₂-rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions / S.-S. Fan, T.-M. Guo // Journal Chemical Engineering Data. – 1999. – V. 44. – P. 829–832.
3. Guo T.-M. Kinetic of methane hydrate formation in pure water and inhibitor containing systems / T.-M. Guo, J.-H. Qiu // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2002. – V. 10 (3). – P. 490–497.
4. Истомин В.А. Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. – М.: Недра, 1992. – 235 с.
5. Истомин В.А. Термодинамика призабойной зоны пласта с учетом минерализации остаточной воды в коллекторе и возможности гидратообразования / В.А. Истомин, Д.М. Федулов // Вести газовой науки: Проблемы эксплуатации газовых, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 4 (15). – С. 6–14.
6. Истомин В.А. Предупреждение гидратообразования в призабойной зоне пласта при высокой минерализации остаточной воды в коллекторе / В.А. Истомин, Д.М. Федулов, И.И. Минаков и др. // Вести газовой науки: Проблемы эксплуатации газовых, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 4 (15). – С. 15–21.
7. Истомин В.А. Кубическое уравнение состояния для описания газовой фазы применительно к условиям промышленной обработки природных газов / В.А. Истомин, В.Г. Квон // Актуальные проблемы освоения газовых месторождений Крайнего Севера. – М.: Газпром, 1995. – С. 146–179.
8. Bishnoi P.R. Formation and decomposition of gas hydrates / P.R. Bishnoi, V. Natarajan // Fluid Phase Equilibria. – 1996. – V. 117. – P. 168–177.
9. Нефёдов П.А. Исследование кинетики образования гидратов метана для разработки гидратных технологий освоения ресурсов нетрадиционного газа / П.А. Нефёдов, А.А. Джеджерова, С.И. Долгаев и др. // Мировые ресурсы и запасы газа и перспективные технологии их освоения (WGR-2013): тезисы докл. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – С. 89.
10. Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде: справ. пособие / А.Ю. Намиот. – М.: Недра, 1991. – 167 с.