

Кинетика гидратообразования в водных растворах электролитов

Нефёдов П.А., Джеджерова А.А., Долгаев С.И., Истомин В.А., Квон В.Г., Герасимов Ю.А.
ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 142717, п. Развилка, Ленинский р-н, Московская обл., Россия

В последние годы лабораторные исследования кинетики образования и разложения гидратов природных газов получили практическую значимость в связи с проектами освоения природных газогидратных залежей, транспортировки газовых гидратов и хранения природного газа, а так же с разработкой новых ингибиторов гидратообразования. Актуальность кинетических исследований гидратообразования в засоленных водных растворах обусловлена перспективами освоения новых месторождений для которых характерна высокая минерализация остаточной влаги в коллекторе, определяющая условия и кинетику гидратообразования в призабойной зоне пласта, стволах скважин, а так же системах промышленного сбора газа.

С целью проведения кинетических экспериментов был разработан экспериментальный комплекс, принципиальная схема которого приведена на рисунке 1.

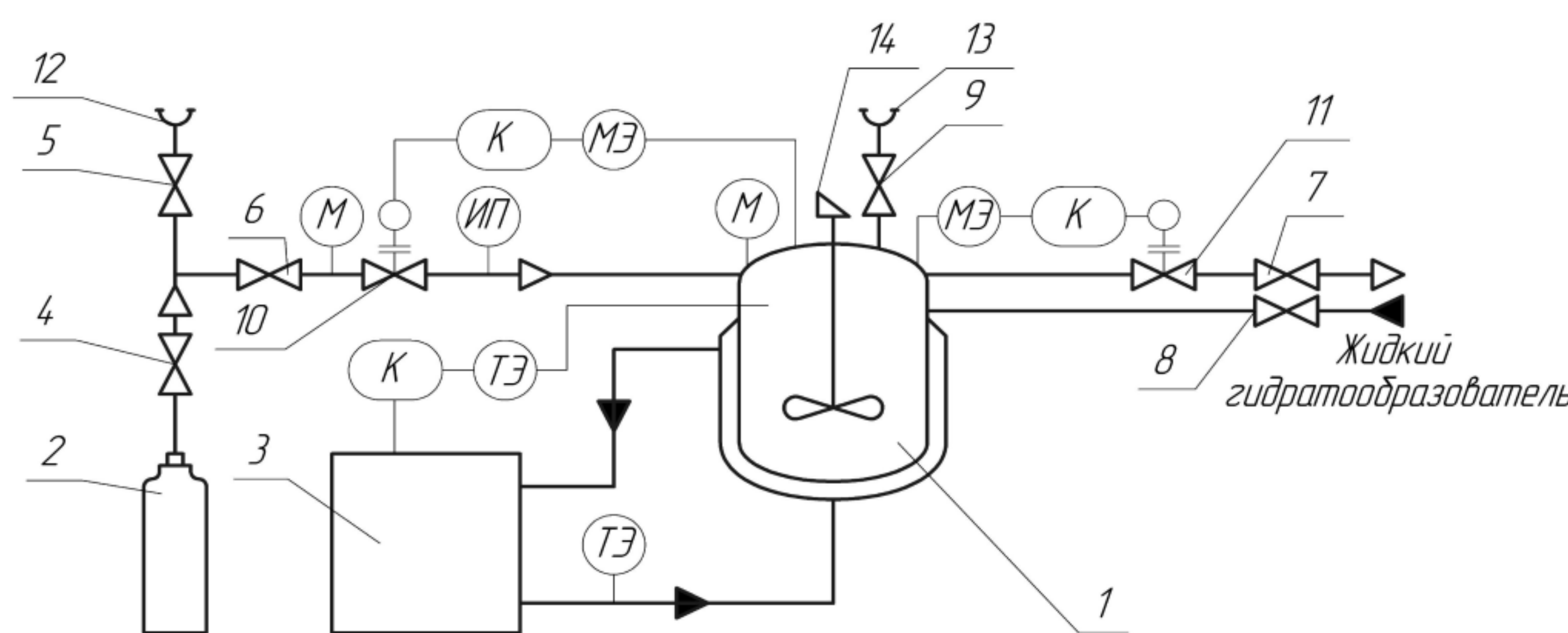


Рисунок 1 – Принципиальная схема экспериментальной установки для изучения кинетики гидратообразования

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 – вентиль регулирующий (регулятор-измеритель давления); 12, 13 – выходы в атмосферу; 14 – привод мешалки; М – манометр аналоговый; МЭ – манометр электронный; ТЭ – термометр электронный (термометр сопротивления); К – контроллер «Ordino»; ИП – измеритель потока.

Описание основных узлов установки:

1. Гидратная камера (реактор) позволяет исследовать как кинетику, так и термодинамику, гидратов природного газа при давлении до 15 МПа в широком диапазоне температур;
2. Система регулирования давления позволяет с высокой точностью поддерживать заданные барические условия в ходе проведения экспериментов по синтезу и разложению газовых гидратов;
3. Элемент измерения с высокой точностью измеряет поток (массовый расход, мл/мин) газа, пошедшего на образование гидрата или выделившегося в процессе разложения;
4. Управление процессами в гидратной камере осуществляется контроллерной системой и специализированной компьютерной программой.

Направления планируемых исследований:

- Изучение термодинамики и кинетики гидратообразования в свободном объеме в растворах электролитов различной минерализации;
- Изучение термодинамики и кинетики разложения гидратов природного газа при различной минерализации воды;
- Изучение процесса самоконсервации гидратов природного газа.

Экспериментальная часть

С целью изучения кинетики образования гидрата метана в растворах электролитов была разработана методика проведения исследований по процессу образования газовых гидратов и получение кинетических кривых процесса. С целью получения данных о наиболее медленной стадии процесса были проведены тестовые эксперименты и предварительные опыты. Результаты предварительных исследований представлены ниже (см. рисунки 2-3).

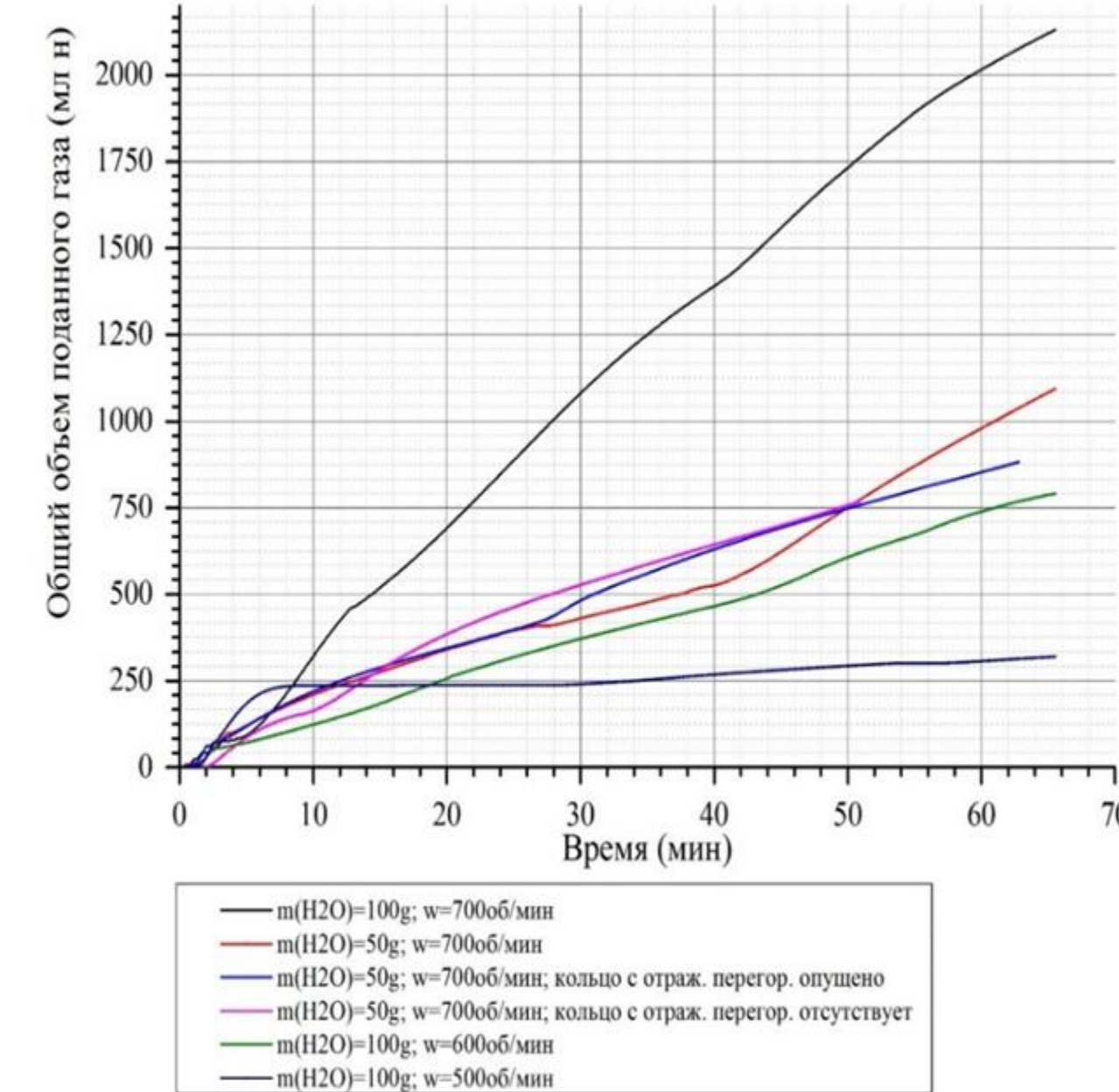


Рисунок 2 – Кинетические кривые предварительных экспериментов при T=285,15 K и P=8,0 МПа

Согласно предварительным экспериментам процесс гидратообразования лимитируется кинетикой образования гидрата метана по следующим причинам:

- изменение положения и отсутствие кольца с отражательными перегородками практически не влияет на суммарную скорость (поглощенный объем метана во времени) реакции;
- на скорость существенно повлияли: изменение числа оборотов мешалки, что сказывается на площади межфазной поверхности, и изменение количества воды, вносимой в реактор, т.е. скорость реакции зависит от удельной энергии вносимой мешалкой в среду реакции;
- в подавляющем большинстве сложных реакций кажущаяся энергия активации положительна (скорость реакции увеличивается с повышением температуры), следовательно, можно принять допущение, что при максимальной температуре проведения экспериментов (280K) скорость реакции максимальна, а значит, если процесс при данной температуре лимитируется скоростью реакции, то и при понижении температуры область не поменяется на диффузионную.

Температурные условия проведения экспериментов по исследованию кинетики определены в диапазоне от 270,15 K до 285,15 K. Давления варьировались от 7,0 МПа до 14,6 МПа. В результате проведения экспериментов при различных термобарических условиях получены кинетические кривые, некоторые из которых представлены на рисунках 4 и 5. Кроме того, проводились эксперименты с добавками электролита, в качестве электролита использовался NaCl (0-150 г/л). Графики кинетических кривых при 274,15 K и одинаковом значении параметра $x/x_{равн}$ представлены на рисунке 6.

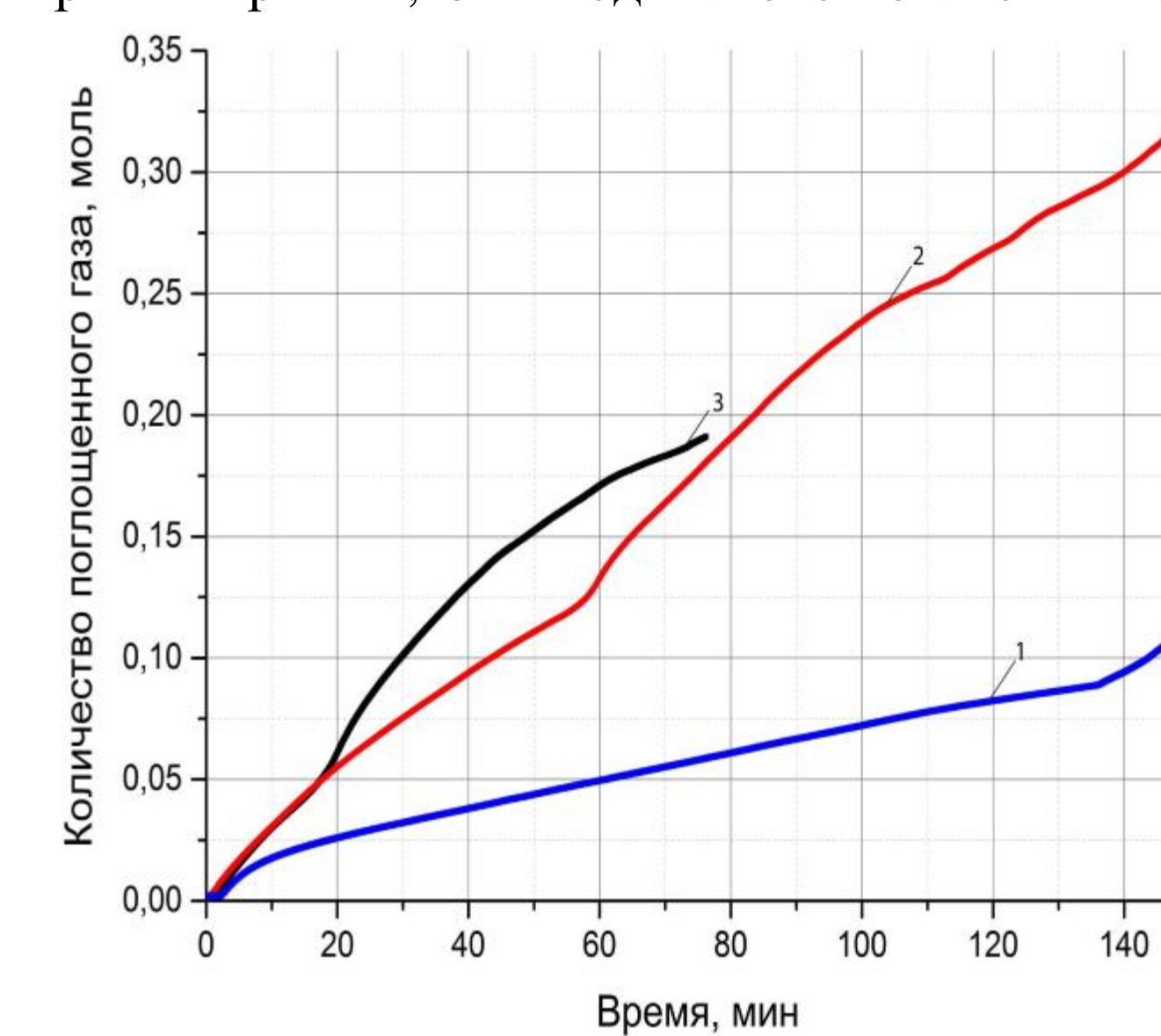


Рисунок 4 - Кинетические кривые гидратообразования в дистиллированной воде при температуре 274,15K и скорости мешалки 700 об/мин
1 – P=7,0 МПа; 2 – P=8,5 МПа; 3 – P=10,0 МПа

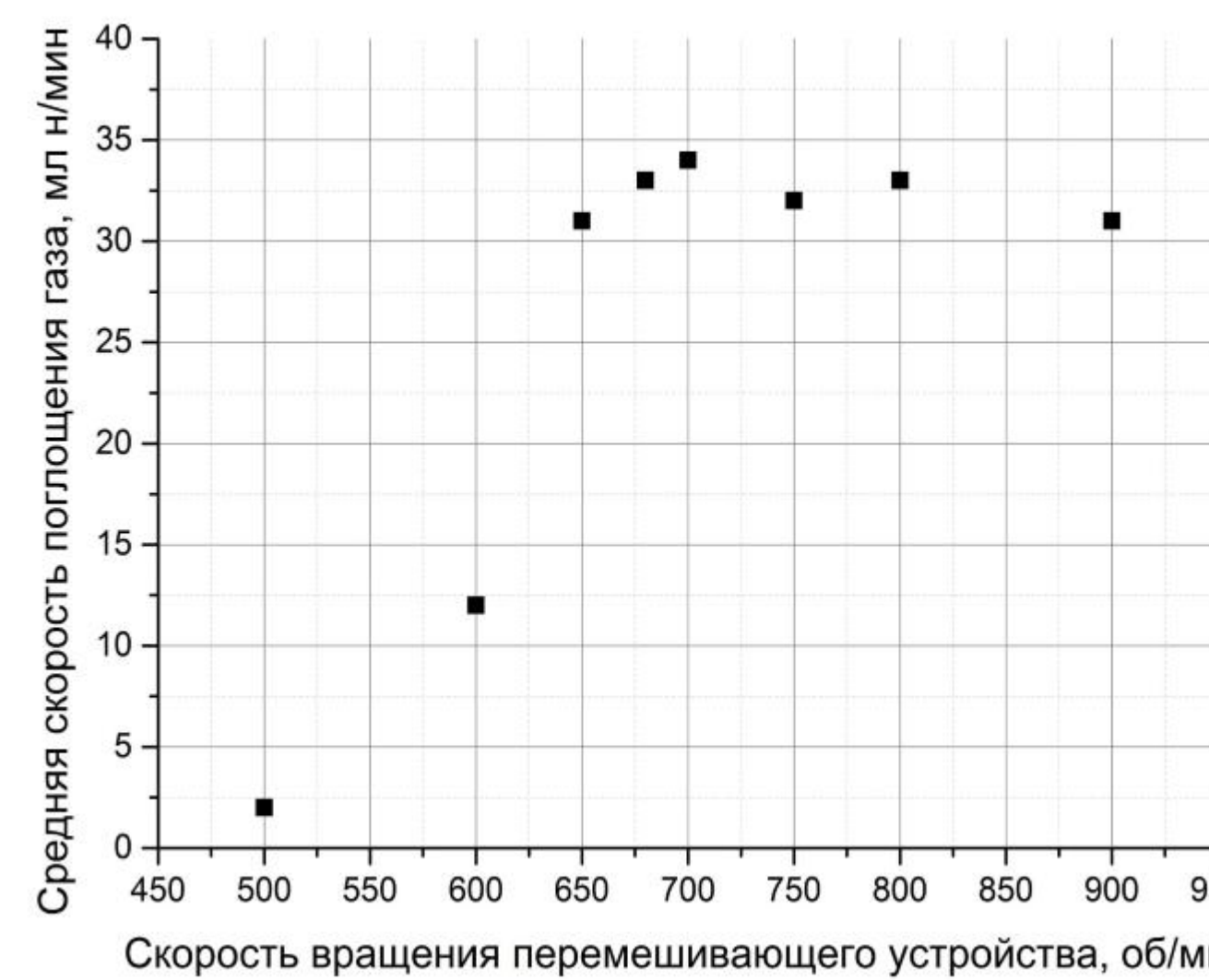


Рисунок 3 – Зависимость скорости реакции от скорости оборотов мешалки

Согласно предварительным экспериментам процесс гидратообразования лимитируется кинетикой образования гидрата метана по следующим причинам:

- изменение положения и отсутствие кольца с отражательными перегородками практически не влияет на суммарную скорость (поглощенный объем метана во времени) реакции;
- на скорость существенно повлияли: изменение числа оборотов мешалки, что сказывается на площади межфазной поверхности, и изменение количества воды, вносимой в реактор, т.е. скорость реакции зависит от удельной энергии вносимой мешалкой в среду реакции;
- в подавляющем большинстве сложных реакций кажущаяся энергия активации положительна (скорость реакции увеличивается с повышением температуры), следовательно, можно принять допущение, что при максимальной температуре проведения экспериментов (280K) скорость реакции максимальна, а значит, если процесс при данной температуре лимитируется скоростью реакции, то и при понижении температуры область не поменяется на диффузионную.

Температурные условия проведения экспериментов по исследованию кинетики определены в диапазоне от 270,15 K до 285,15 K. Давления варьировались от 7,0 МПа до 14,6 МПа. В результате проведения экспериментов при различных термобарических условиях получены кинетические кривые, некоторые из которых представлены на рисунках 4 и 5. Кроме того, проводились эксперименты с добавками электролита, в качестве электролита использовался NaCl (0-150 г/л). Графики кинетических кривых при 274,15 K и одинаковом значении параметра $x/x_{равн}$ представлены на рисунке 6.

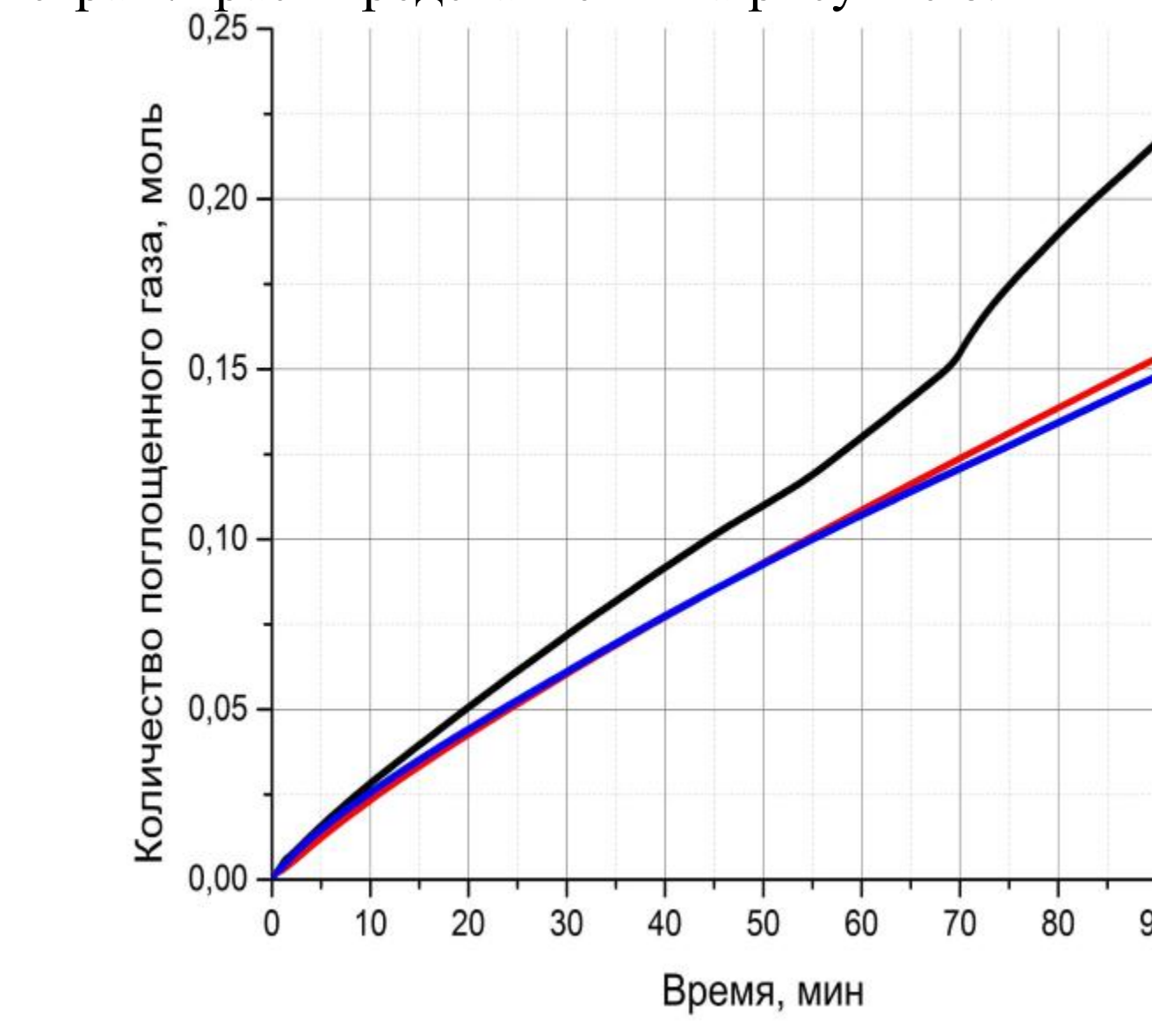


Рисунок 5 - Кинетические кривые гидратообразования в дистиллированной воде при температуре 277,15K и скорости мешалки 700 об/мин
1 – P=8,0 МПа; 2 – P=8,5 МПа; 3 – P=10,0 МПа

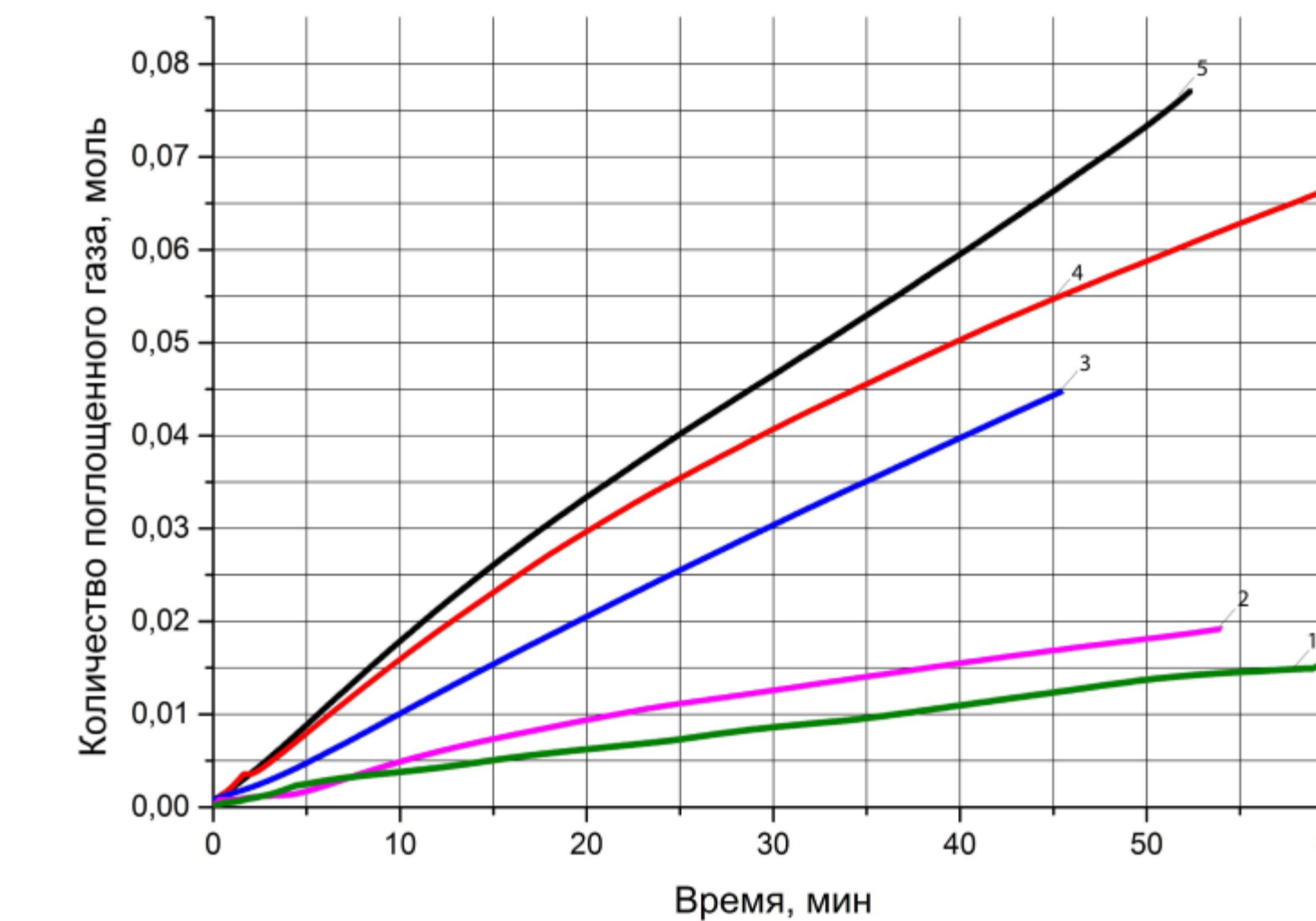


Рисунок 6 - Кинетические кривые гидратообразования в минерализованном растворе при одинаковом значении параметра $x/x_{равн}=2,19$. 1 – P=7,15 МПа в дистиллированной воде; 2 – P=7,41 МПа и C=20 г/л; 3 – P=8,43 МПа и C=50 г/л; 4 – P=12,40 МПа и C=100 г/л; 5 – P=14,70 МПа и C=150 г/л.

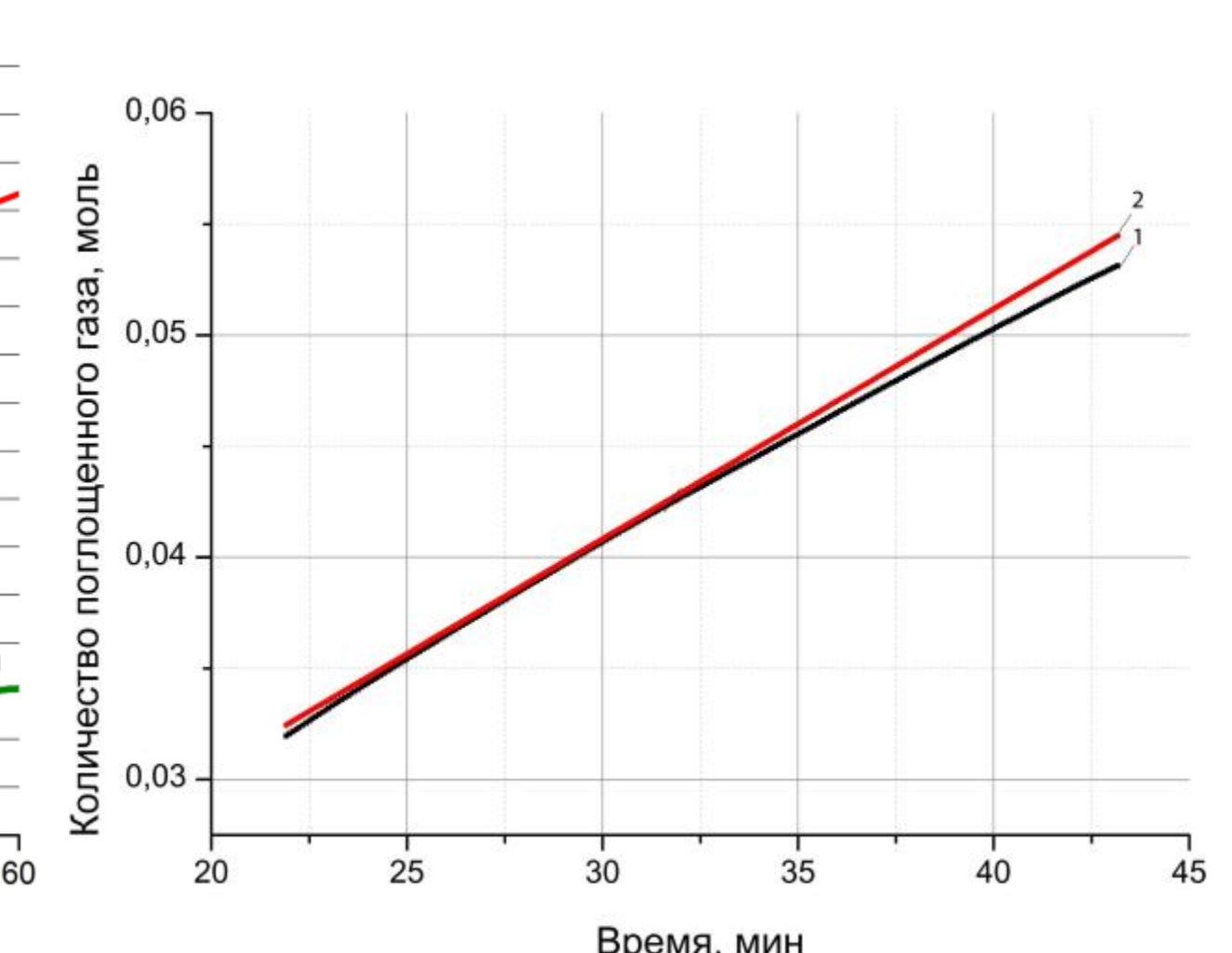


Рисунок 7 - Моделирование кинетических кривых в области роста гидрата метана при T=281,15K P=10,5МПа, C=20 г/л. 1 – эксперимент, 2 - модель

Все кинетические кривые обрабатывались с помощью модели вида:
Для проверки адекватности полученной модели была проведена статистическая обработка моделирования экспериментальных данных при различных термобарических условиях. Графики полученных зависимостей представлены на рисунках 7-9. Данные зависимости проанализированы с помощью методов математической статистики (дисперсия воспроизводимости, дисперсия адекватности, критерий Фишера), и было доказано, что полученная модель может быть использована для моделирования кинетических кривых в широком диапазоне термобарических условий.

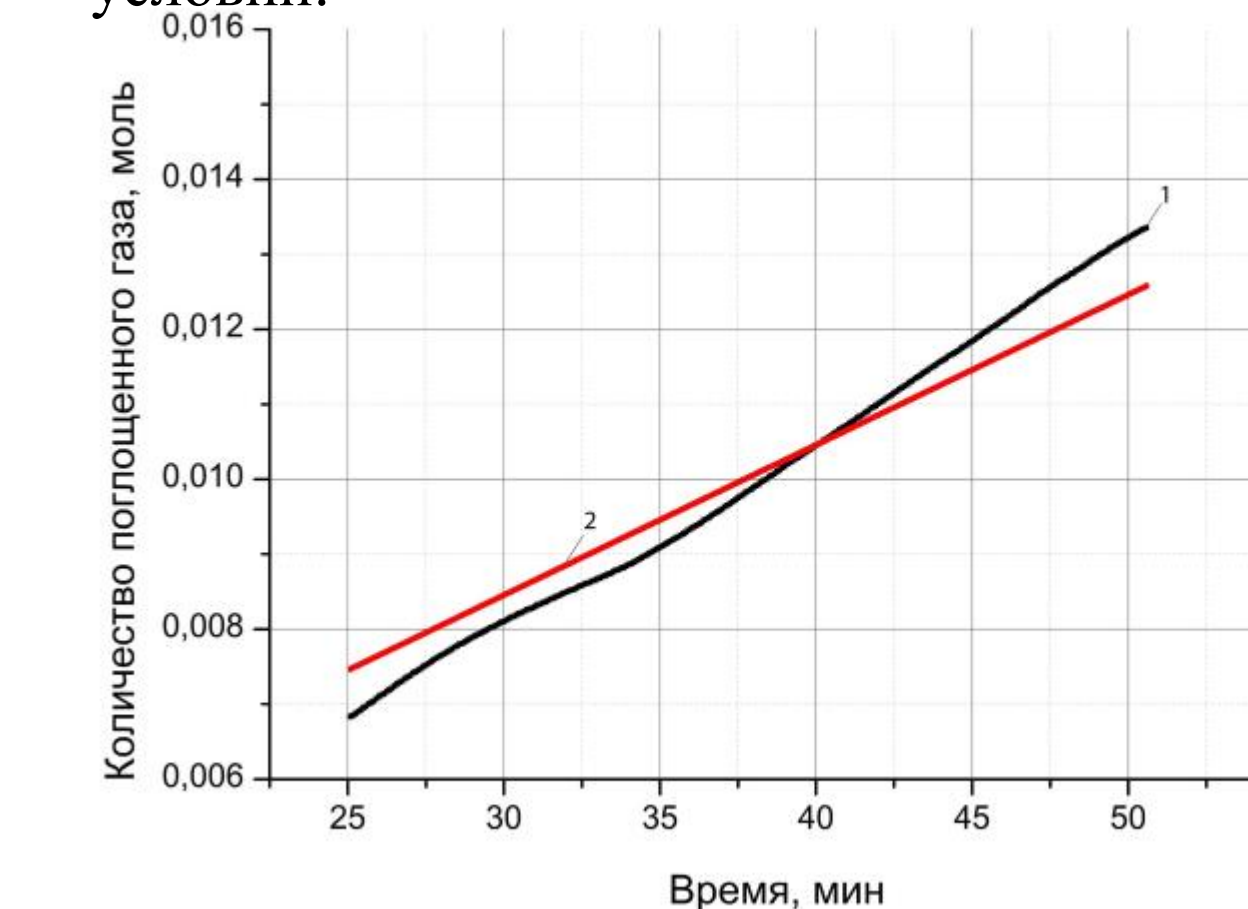


Рисунок 8 - Моделирование кинетических кривых в области роста гидрата метана при T=274,15K P=14,7МПа, C=150 г/л 1 – эксперимент, 2 - модель

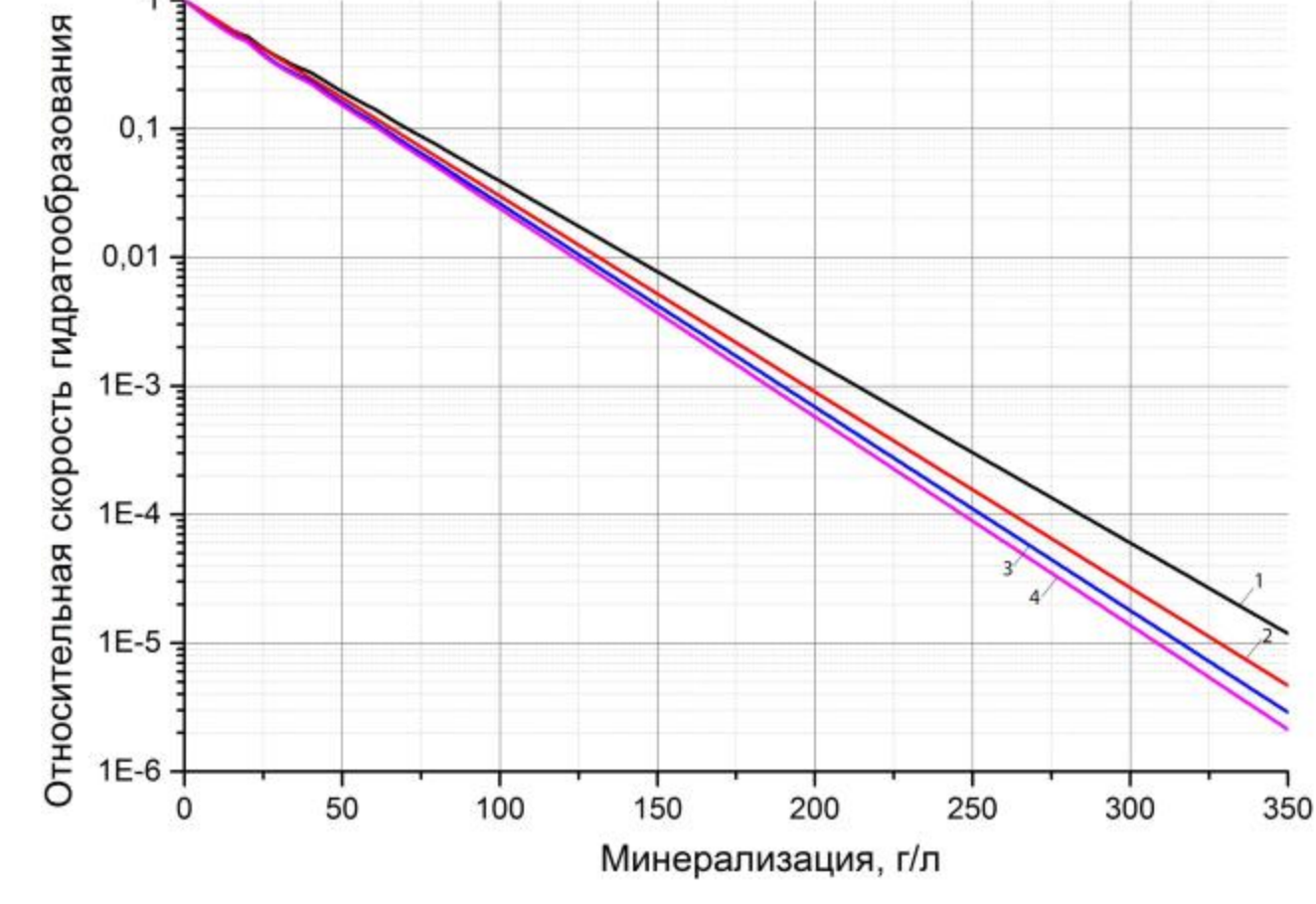


Рисунок 9 – Относительные скорости гидратообразования при различной минерализации (относительно скорости в дистиллированной воде). 1 – T=273,15 K, 2 – T=282,15 K, 3 – T=285,15 K, 4 – T=289,15 K

Выводы:

- собрана и адаптирована под процесс гидратообразования установка, важная особенность которой - возможность проводить кинетические эксперименты не только при постоянной температуре (за счет термостатирования), но и (за счет системы напуска газа) поддерживать давление газа в камере при одновременном измерении количества газа, поступающего в камеру.
- разработана методика проведения исследований по процессу образования газовых гидратов и получения кинетических кривых процесса;
- проведены эксперименты с получением первичных кинетических кривых зависимости скорости гидратообразования от времени при различных условиях (температуре, движущей силе процесса и минерализации водного раствора);
- в результате математической обработки полученных экспериментальных данных получено итоговое кинетическое соотношение относительно скорости процесса гидратообразования (лимитирующая стадия - кинетика процесса);
- установлено, что при повышении минерализации скорость гидратообразования резко снижается; понижение скорости может достигать нескольких порядков при высокой степени минерализации, поэтому высокоминерализованные растворы можно считать не только термодинамическими, но и кинетическими ингибиторами гидратообразования. Это связано, преимущественно, с резким понижением растворимости углеводородов в воде с повышением концентрации электролитов в растворе, что создает низкую степень пересыщения, что сильно сказывается на скорости реакции. Предположительно, механизм теплового воздействия имеет такую же природу, что подтверждается понижением скорости с ростом температуры, несмотря на положительную Аррениусовскую энергию активации.