

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ЛИКВИДАЦИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ¹

© 2020 г. Н. А. Шостака*, Е. П. Запорожеца

^aКубанский государственный технологический университет, ул. Московская, 2, Краснодар, 350072 Россия
*e-mail: nikeith@mail.ru

Поступила в редакцию 05.09.2019 г.

После доработки 18.09.2019 г.

Принята к публикации 27.09.2019 г.

Предметом исследования является предупреждение образования и/или диссоциации газовых гидратов под воздействием неорганических химических реагентов: растворов солей, окислителей и гидроксидов. Цель исследований – создание метода для определения эффективности растворов реагентов. Методология проведения работы основана на физико-математическом моделировании процессов гидратообразования в водных растворах реагентов различной концентрации. В основе моделирования лежит процесс абсорбции реагентами водного компонента из паровой, жидкой и твердых фаз. С помощью математических зависимостей, полученных в результате моделирования, можно рассчитать концентрацию и количество водных растворов реагентов для предупреждения и ликвидации газовых гидратов, а также время протекания этих процессов. Получен безразмерный критерий антигидратной эффективности реагентов. На основе математических зависимостей построены графики для экспресс-анализа уменьшения температуры гидратообразования от концентрации водных растворов реагентов. Модели подвергали верификации путем сравнения расчетных и экспериментальных параметров. Их расхождение составляло <5%. Это позволяет утверждать, что разработанная модель обладает достаточной степенью достоверности и может быть использована для предупреждения и ликвидации техногенных газовых гидратов, а также для добычи газа из природных гидратов.

Ключевые слова: абсорбция, гидрат, диссоциация, химический реагент, эффективность

DOI: 10.31857/S0044457X20020178

ВВЕДЕНИЕ

Решение многих технологических и технических задач химической промышленности, связанных с предупреждением образования и ликвидацией газовых гидратов (в дальнейшем просто гидратов) путем применения антигидратных неорганических реагентов, например растворов солей, окислителей и гидроксидов, требует умения рассчитывать:

- изменение величин термобарических параметров образования и диссоциации гидратов от действия водных растворов реагентов;
- их оптимальные концентрации и расход;
- скорость диссоциации гидратов;
- антигидратную эффективность реагентов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Разработанный метод расчета базируется на математическом моделировании снижения равновесных термобарических условий образования (диссоциации) гидратов в процессе поглощения водного компонента неорганическими растворами реагентов в системах газ–гидратообразователь (в дальнейшем просто газ)–водяной пар–вода (в жидком или твердом состоянии). При этом равновесные термобарические параметры образования (диссоциации) гидратов в системе газ–водяной пар–твердая фаза воды (лед) представлены диапазоном на кривой (рис. 1) между точками 0 и I. В точке I, называемой квадрупольной, существуют четыре фазы: гидрат, газ, водяной пар и лед из чистой воды. В системе газ–водяной пар–жидкая фаза чистой воды равновесные термобарические параметры находятся в диапазоне между квадрупольными точками I и II. В точке II существуют: гидрат, газ, водяной пар и чистая жидкая вода. Равновесные термобарические параметры гидра-

¹ Статья публикуется по итогам III Международной научной конференции “Наука будущего” и IV Всероссийского молодежного научного форума “Наука будущего – наука молодых” (Сочи, 14–17 мая 2019 г., www.sfy-conf.ru).

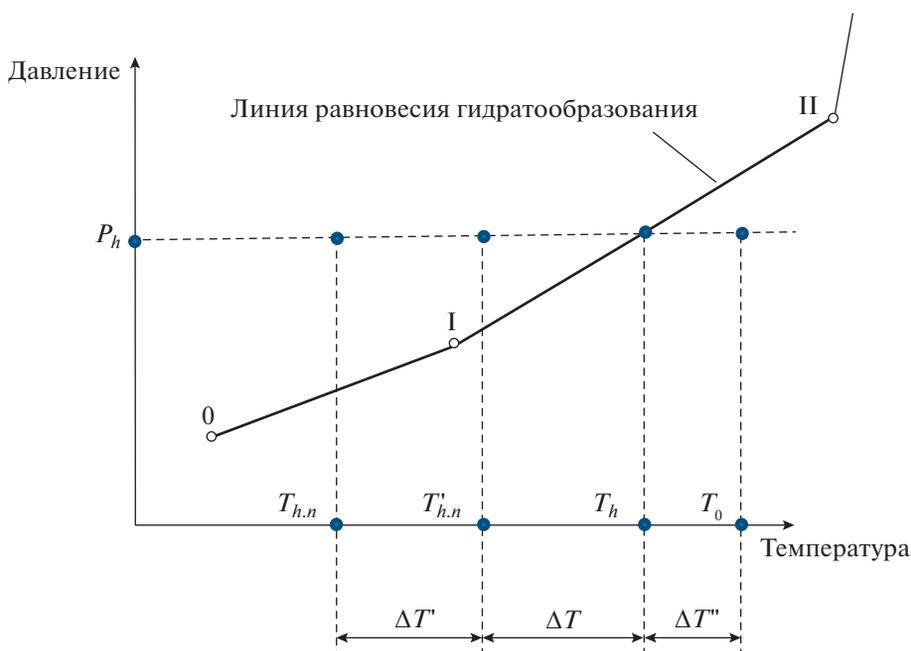


Рис. 1. Диаграмма термических условий образования гидратов (условные обозначения по тексту).

тообразования на кривой после точки II отражают существование гидрата, газа в критических и сверхкритических условиях, водяного пара и жидкой воды.

Введение водного раствора реагента в гидратообразующую систему при постоянном давлении приводит к изменению равновесных термических условий образования гидратов. Эти изменения происходят за счет поглощения реагентом водного компонента из паровой, жидкой и твердых фаз (льда и гидратов). При этом образуется новая система, состоящая из фаз с уменьшенным содержанием водного компонента и реагента, разбавленного водой от исходной концентрации X до концентрации X_r :

$$X_r = \frac{Xm}{m + m_w}, \quad (1)$$

где m – количество реагента с исходной концентрацией X , кг; m_w – общее количество воды, абсорбируемой реагентом, кг.

В новой системе равновесная температура гидратообразования T_h уменьшается в сторону более низкой величины $T'_{h,n}$ (рис. 1). Величина снижения равновесной температуры зависит только от разности концентраций реагента в системах. Принимается, что в обеих системах процессы гидратообразования, при которых молекулы газов заключаются в льдоподобные ассоциаты молекул воды, идентичны. В условиях постоянного давления льдоподобные ассоциаты молекул чистой воды образуются при температуре T_w , а ассо-

циаты из раствора реагента – при более низкой температуре T_r , зависящей от концентрации реагента.

Учитывая, что в процессе формирования гидратных полостей одновременно происходит образование льдоподобных ассоциатов и поглощение ими молекул газа, разность температур T_h и $T'_{h,n}$ принимается примерно равной разности температур T_w и T_r :

$$T_h - T'_{h,n} \approx T_w - T_r = \Delta T. \quad (2)$$

Температура образования льдоподобных ассоциатов молекул воды T_w зависит от давления P_{hw} и компонентного состава газа в гидратообразующей системе. В первом приближении величину T_w в зависимости от давления P_{hw} можно определять по справочным данным [1, 2]. Более точные значения T_w в диапазоне давлений 0.00061173–212.9 МПа в зависимости от природы газа рассчитываются по полученной авторами зависимости [3]:

$$T_w = 273.16 - \frac{M_a}{M_g} (0.0731P_{hw} + 0.0002P_{hw}^2), \quad (3)$$

где M_g и M_a – молекулярные массы газа-гидратообразователя и воздуха.

Некоторые значения температуры образования льдоподобных ассоциатов молекул воды T_{ri} в растворе реагента содержатся в справочной литературе [4–8]. В зависимости от концентрации X_{ri} раствора в диапазонах, указанных в табл. 1, тем-

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (4)

Реагент	Концентрация реагента в растворе X_{r_i} , мас. %	Коэффициенты		
		a	b	c
Растворы солей				
LiCl	0.05–0.25	–1130.70	19.79	270.55
MgCl ₂	0.014–0.206	–840.22	16.46	271.84
NaCl	0.015–0.224	–212.97	–45.24	272.86
CaCl ₂	0.059–0.284	–840.90	126.63	263.66
Ca(MnO ₄) ₂	0.05–0.42	–295.6	48.35	269.16
Ca(NO ₃) ₂	0.02–0.35	–102.86	–16.29	272.86
Ca(NO ₂) ₂ –Ca(NO ₃) ₂ (1 : 1)	0.02–0.35	–204.47	–6.58	271.94
Ca(NO ₂) ₂ –Ca(NO ₃) ₂ –CaCl ₂ (1 : 1 : 2)	0.02–0.30	–575.18	24.63	270.62
Растворы окислителей				
HNO ₃	0.02–0.33	–332.73	–14.39	271.75
H ₂ SO ₄	0.04–0.38	–618.46	50.86	269.68
HCl	0.012–0.239	–1479.60	57.50	269.69
H ₂ O ₂	0.05–0.50	–87.73	–65.31	274.14
Растворы щелочей				
KOH	0.02–0.32	–670.91	25.91	270.26
NaOH	0.02–0.19	–498.06	–46.32	272.43
NH ₄ OH	0.02–0.33	–937.69	28.37	268.27

температуры T_{r_i} рассчитываются по следующей зависимости:

$$T_{r_i} = aX_{r_i}^2 + bX_{r_i} + c, \quad (4)$$

где a , b , c – коэффициенты из табл. 1.

Для экспресс-анализа на рис. 2–4 представлены расчетные графические зависимости ΔT от массовой концентрации реагентов X_{r_i} .

Величина температуры замерзания реагента, состоящего из нескольких химических компонентов, определяется по формуле:

$$T_r = \sum_{i=1}^n X_{r_i} T_{r_i}, \quad (5)$$

В некоторых растворах реагентов температура образования льдоподобных ассоциатов молекул воды не имеет строго фиксированных значений. Авторы [9] отмечают, что существует диапазон температур от появления первых ассоциатов и до окончательной кристаллизации.

Зависимость (4) предназначена для расчета температуры появления первых ассоциатов. Разница между этими температурами ΔT (рис. 1) возрастает до 5°–7° с увеличением концентрации реагента X_{r_i} в растворе.

С учетом диапазона ΔT расчетная формула для температуры окончания образования гидрата в новой системе имеет вид:

$$T_{h,n} = T_h - \Delta T - \Delta T', \quad (6)$$

где T_h – равновесная температура гидратообразования при установленном давлении P_h в системе газ–чистая вода, которая определяется по методике [10].

Согласно уравнению (6), по графику, представленному на рис. 1, в диапазоне температур от $T_0 > T_h$ до $T_{h,n}'$ при давлении P_h в системе газ–разбавленный реагент гидраты не существуют. Таким образом, можно утверждать, что введение реагента смещает область гидратообразования в сторону более низких температур и тем самым обеспечивает возможность предупреждения образования и ликвидации гидратов в этих условиях.

Расчет предупреждения образования гидратов

Совместное решение уравнений (1)–(6) дает формулу расчета оптимальной концентрации разбавленного реагента $X_{r,b}$, обеспечивающей предупреждение образования гидратов в температурном диапазоне от T_0 до $T_{h,n}$ (рис. 1):

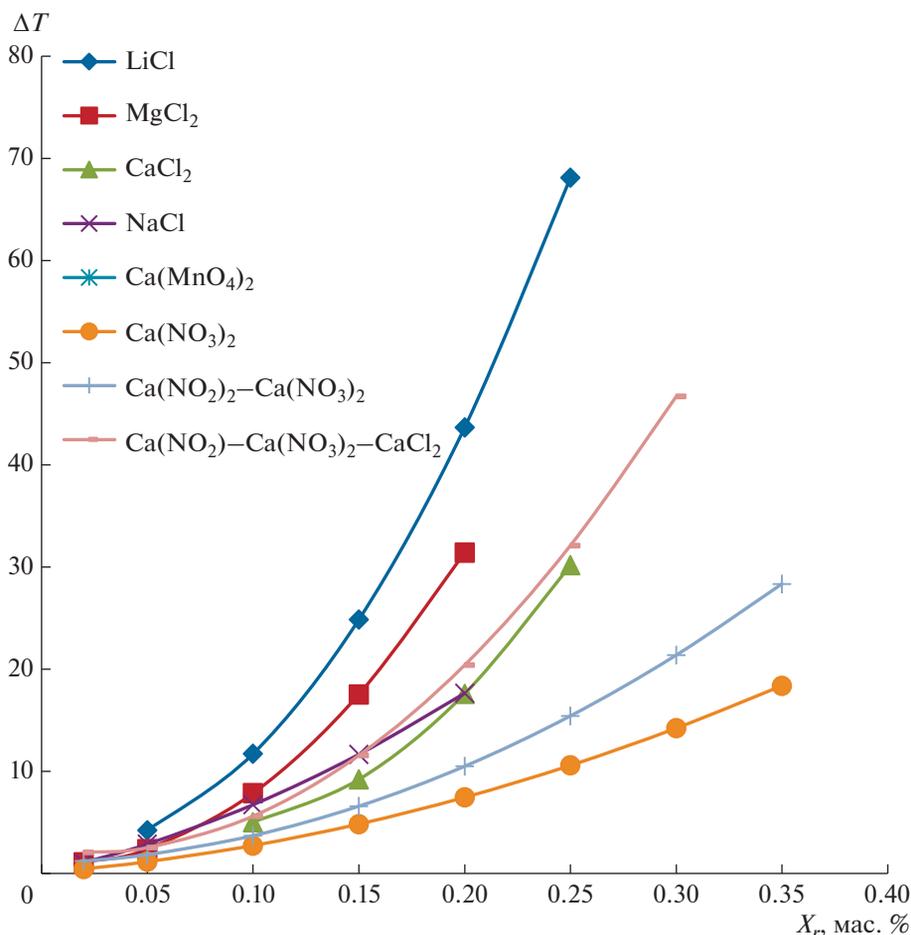


Рис. 2. Понижение равновесной температуры гидратообразования от массовой концентрации разбавленных растворов солей.

$$X_{r1} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4a(c - T_w + T_0 - \Delta T'' - T_{h,n} - \Delta T')}}{2c}. \quad (7)$$

Чередование знаков в уравнении (7) объясняется применением знакопеременных параметров *a* и *b* из табл. 1.

Необходимую массу реагента с исходной концентрацией *X* для предупреждения образования гидратов рассчитывают по формуле:

$$m_1 = m_{w1} \frac{X_{r1}}{(X - X_{r1})}, \quad (8)$$

где *m_{w1}* – количество абсорбированной реагентом воды:

$$m_{w1} = m_{w1} + V(\Omega_1 - \Omega_2). \quad (9)$$

В уравнении (9) *m_{w1}* – масса воды в жидкой и/или твердой фазах в исходной системе, кг; *V* – количество газа в статической системе, нм³; Ω_1 и Ω_2 – содержание (кг/нм³) паров воды в газе при

давлении *P_h* и температурах *T₀* и *T_{h,n}* соответственно [11].

Если система находится в динамике, то необходимый расход *L₁* реагента с исходной концентрацией *X* для предупреждения гидратообразования в рассматриваемой газовой системе рассчитывается по формуле:

$$L_1 = \frac{X_{r1}}{K_a(X - X_{r1})} [L_w + G(\Omega_1 - \Omega_2)], \quad (10)$$

$$G = \frac{V}{\tau_1}, \quad (11)$$

$$L_w = \frac{m_{w1}}{\tau_1}, \quad (12)$$

где *G* и *L_w* – расход в системе газа и воды; τ_1 – время; *K_a* – коэффициент, учитывающий условия протекания процесса поглощения водного компонента раствором реагента (*K_a* = 1 – идеальное перемешивание контактирующих фаз, в других случаях *K_a* < 1).

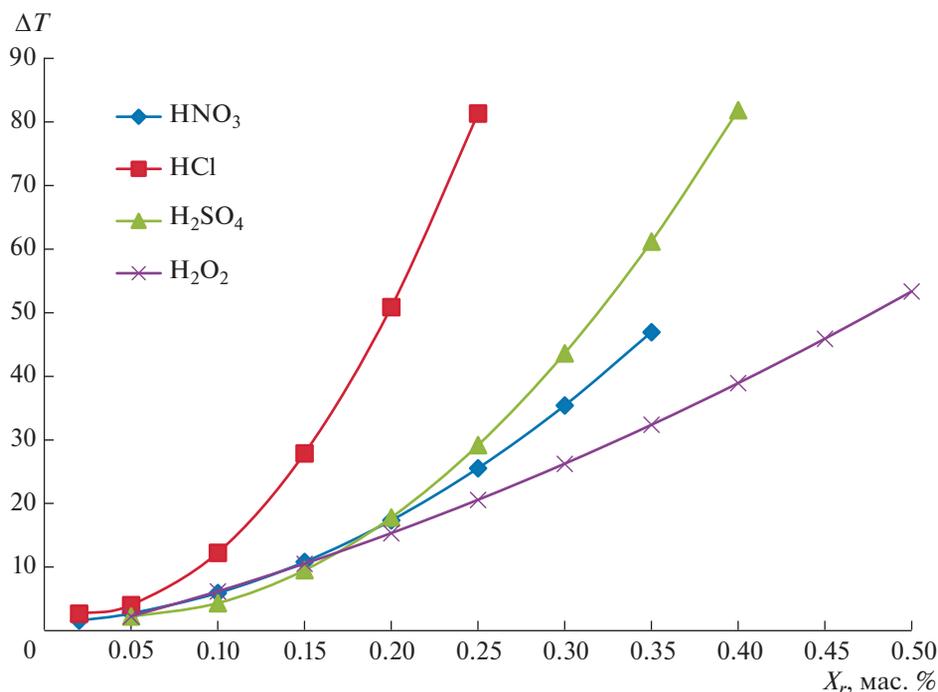


Рис. 3. Понижение равновесной температуры гидратообразования от массовой концентрации разбавленных растворов окислителей.

Расчет диссоциации существующих гидратов

Совместное решение уравнений (1)–(6) дает формулу для расчета оптимальной концентрации разбавленного реагента X_{r_2} , обеспечивающей диссоциацию гидратов в температурном диапазоне от T_h до $T_{h,n}$ (рис. 1):

$$X_{r_2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4a(c - T_w + T_h - T_{h,n} - \Delta T')}}{2a}. \quad (13)$$

Количество поглощенной реагентом воды из гидрата:

$$m_{w_2} = m_h \omega, \quad (14)$$

где m_h – масса гидрата (принимается по факту его содержание в системе); ω – массовая доля воды в гидрате.

Точные значения величин ω определяются по методике [12] в зависимости от типов гидратов, компонентного состава газов, гидратных чисел, молярных масс и плотностей. Поскольку эти расчеты сложны, для упрощения определения величины ω авторами были выполнены расчетные исследования, которые показали, что содержание воды в гидратах различных газовых смесей находится в пределах от 0.86 до 0.94. Указанный диапазон величин ω приемлем для расчетов с точностью до 5%.

Необходимую массу реагента m_2 с исходной концентрацией X для полной диссоциации гидрата массой m_h рассчитывают по формуле:

$$m_2 = m_h \omega \frac{X_{r_2}}{(X - X_{r_2})}. \quad (15)$$

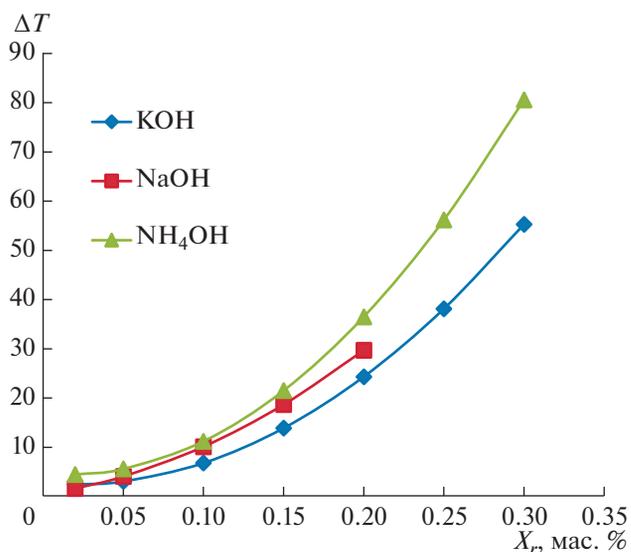


Рис. 4. Понижение равновесной температуры гидратообразования от массовой концентрации разбавленных растворов щелочей.

Таблица 2. Величины ΔT , полученные расчетным путем и известные из литературных источников

Антигидратный реагент (формула)	Концентрация разбавленного реагента, мас. %	Величины смещения температуры образования гидратов ΔT		Литература	Расхождение, %
		расчетная	известная		
LiCl	0.10	12.1	12.0	[13]	0.8
	0.15	23.3	23.0		1.3
MgCl ₂	0.11	8.7	8.5	[14]	2.3
	0.18	26	27	[13]	3.8
NaCl	0.01	1.8	1.8	[15]	0.0
	0.03	1.9	1.9	[16]	0.0
	0.05	2.8	2.7	[17]	3.6
	0.10	6.3	6.0	[18]	4.9
	0.15	20.1	21.0	[13]	5.0
CaCl ₂	0.05	3.7	3.7	[17]	0.0
	0.10	5.3	5.5	[19]	4.1
	0.17	11.7	11.8	[20]	0.9
	0.20	17.4	17.0	[13]	2.3
	0.25	25.9	24.7	[18]	4.7

Скорость процесса диссоциации:

$$W = K_d L_2 \frac{(X - X_{r_2})}{X_{r_2} \omega}, \quad (16)$$

$$L_2 = \frac{m_2}{\tau_2}, \quad (17)$$

где L_2 – расход реагента; τ_2 – время; K_d – коэффициент процесса диссоциации, учитывающий условия массообмена между реагентом и гидратом (при идеальном взаимодействии $K_d = 1$, в других случаях $K_d < 1$). Величины этого коэффициента можно определить с помощью справочной литературы по массообмену или экспериментально.

Определение эффективности антигидратных химических реагентов

Предупреждение образования и диссоциации гидратов зависит от эффективности воздействия на них химических реагентов. Некорректное определение эффективности ингибитора гидратообразования в конечном итоге приводит к повышенным или пониженным расходам реагентов. Повышенные расходы приводят к увеличению эксплуатационных затрат, а пониженные – к осложнениям и авариям в технико-технологических системах, которые также влекут за собой дополнительные затраты на ликвидацию их последствий.

Антигидратную эффективность реагентов предлагается оценивать от их результирующего действия в системе газ–их водные растворы по следующему критерию:

$$\eta_r = \frac{T_w - T_r}{T_h}. \quad (18)$$

Величина критерия означает:

- $\eta_r = 0$ – отсутствие реагента в системе;
- $\eta_r > 0$ – его присутствие, причем чем больше величина η_r , тем он эффективнее.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно разработанной модели, от воздействия на гидраты химических реагентов условия существования гидрата смещаются от температуры на линии равновесия при постоянном давлении среды в сторону более низких температур на величину ΔT . Эта величина зависит от:

- давления и природы среды, окружающей гидрат;
- температуры образования льдоподобных ассоциатов молекул воды;
- типа реагента;
- концентрации X исходного реагента и его концентрации X_r при разбавлении водой.

В связи с тем, что величина ΔT зависит от многих факторов, она была выбрана реперным параметром, по которому определяли достоверность разработанного метода. Ее определяли путем сравнения величин ΔT , полученных расчетным и экспериментальным путями. Их расхождения, представленные в табл. 2, не превышают 5%. Это позволяет утверждать, что разработанный метод обладает достаточной степенью достоверности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью разработанного метода можно рассчитать оптимальную концентрацию и расход реагентов в зависимости от цели их применения, а также интенсивность диссоциации (скорость ликвидации) гидратов от действия реагентов.

Разработанные аналитические зависимости достаточно просты, в них не используются поправочные коэффициенты, основанные на экспертных оценках, что позволяет использовать их при решении прикладных инженерных задач без особых затруднений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wagner W., Saul A., Pruss A.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1994. V. 23. № 3. P. 515.
<https://doi.org/10.1063/1.555947>
2. The International Association for the Properties of Water and Steam. Plzeň, Czech Republic. 2011. 7 p.
3. *Шостак Н.А., Запорожец Е.П.* Расчеты гидратных процессов. Краснодар: Издательский Дом – Юг, 2018. 204 с.
4. *Мельник Б.Д.* Инженерный справочник по технологии неорганических веществ. Графики и номограммы. М.: Химия, 1975. 544 с.
5. *Haghighi H.* Phase Equilibria Modelling of Petroleum Reservoir Fluids Containing Water, Hydrate Inhibitors and Electrolyte Solutions. Submitted for the degree of Doctor of Philosophy in Petroleum Engineering. Heriot-Watt University, 2009. 187 p.
6. General Chemistry: Principles and Modern Applications / Eds. Petrucci R.H. et al. Pearson Canada Inc., 2016. 1488 p.
7. *Najibi H., Kamali Z., Mohammadi A.H.* // Fluid Phase Equilibria. 2013. V. 342. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.01.001>
8. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1987. 833 с.
9. *Pauling L., Pauling P.* Chemistry. San Francisco: W.H. Freeman and Company, 1975. 792 p.
10. *Zaporozhets E.P., Shostak N.A.* // Chem. Petrol. Engineer. 2019. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s10556-019-00567-z>
11. *Rabinovich V.A., Beketov V.C.* Moist gases: thermodynamic properties. New York: Begell House Inc, 1995. 294 p.
12. *Zaporozhets E.P., Shostak N.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 9. P. 1843.
<https://doi.org/10.1134/S0036024416090338>
13. Добыча, подготовка и транспорт природного газа и конденсата / Под ред. Коротаева Ю.П., Маргулова П.Д. М.: Недра, 1984. Т. 1. 360 с.
14. *Kamari A., Hashemi H., Babae S. et al.* // Fluid Phase Equilibria. 2013. V. 342. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.07.030>
15. *Schneider G.R., Farrar J.* U.S. Dept. of Interior, Res. Dev. Report № 292. January 1968. P. 37.
16. *Rouher O.S.* The n-Butane and Iso-Butane Hydrates. M.S. Thesis. Syracuse University, 1968.
17. *Kalacheva L.P., Rozhin I.I., Portnyagin A.S.* // IOP Conf. Series: Earth and Environ. Sci. 2018. № 193. P. 012026.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/193/1/012026>
18. *Ho-Van S., Bouillot B., Douzet J. et al.* // AIChE. 2018. V. 64. № 6. P.2207.
<https://doi.org/10.1002/aic.16067>
19. *Kalacheva L.P., Rozhin I.I., Fedorova A.F.* // SOCAR Proceedings. 2017. № 2. P. 56.
<https://doi.org/10.5510/OGP20170200315>
20. *Aregbe A.G., Sun B., Chen L.* // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. № 7. P. 2929.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01173>