

САМОКОНСЕРВАЦИЯ ГИДРАТА МЕТАНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

А.А. Сизиков¹, А.С. Стопорев^{1,2,3}, А.Ю. Манаков^{1,2}

1 – Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск;

2 – Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск;

3 – РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, г. Москва

e-mail: aasizikov88@gmail.com

Введение

Эффект самоконсервации газовых гидратов в условиях отрицательных по Цельсию температур состоит в резком уменьшении скорости разложения гидратной частицы при образовании на ее поверхности корки льда [1]. Известно, что малые частицы гидратов в нефтяных дисперсиях могут демонстрировать эффективную самоконсервацию, существенно снижающую скорость их разложения при температурах ниже 0 °С [2]. Возможность реализации данного явления следует учитывать при ликвидации газогидратных пробок и при разработке технологий совместного транспорта нефти и попутного нефтяного газа в форме газогидратной дисперсии [3].

В настоящей работе авторы изучили особенности разложения и самоконсервации диспергированных в сырых нефтях частиц гидрата метана в отсутствие перемешивания и глубокого замораживания образцов. В экспериментах варьировались толщина слоя гидратной дисперсии и наличие / отсутствие поверхностно-активных веществ (ПАВ) при приготовлении эмульсии.

Экспериментальная часть

Использованные реагенты: метан (чистота 99.98%), дистиллированная вода, две пробы сырой легкой нефти (табл. 1), ПАВ Span 80 (Sigma-Aldrich). Эмульсию воды в нефти О2 (50 мас. % воды, средний диаметр капель воды 10±4 мкм) получали с помощью бытового блендера Braun 4184. Для ее стабилизации добавлялся ПАВ Span 80 (1 мас. % от массы нефти). Эмульсия воды в нефти О1 (50 мас. % воды, средний диаметр капель воды 12±6 мкм) получена смешиванием компонентов на магнитной мешалке при 800 об/мин в течение 25 минут, ПАВ не использовался. Предварительно нефти были прогреты при 80 °С в течение 5–6 часов для растворения парафинов и удаления алканов С2–С4. Эмульсии были стабильны в течение длительного времени (месяцы).

Изучение кинетики разложения подвергнутого самоконсервации гидрата метана проводили в специально сконструированных автоклавах с 1 или 8 держателями для образцов эмульсии. На рис. 1 приведена схема автоклава с восемью держателями.

Таблица 1

Составы и свойства использованных в работе нефтей

	Нефть	
	O1=Казанское м-е	O2=Снежное м-е
асфальтены, мас. %	3.46	0.67
парафины, мас. %	4.84	4.39
смолы, мас. %	10.23	5.07
насыщенные и ароматические соедин-я, мас. %	86.31	94.26
температура замерзания, °С	-7.6	-10.4
плотность, кг/м ³	0.845	0.835
вязкость, мПа·с (20 °С)	5.95	7.29

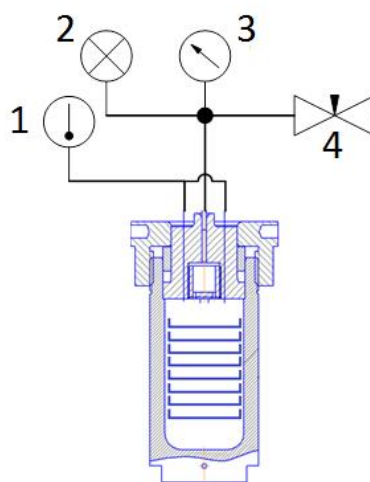


Рис. 1. Схема автоклава с 8 держателями: стальной стакан, который сверху закрывается крышкой-обтюратором с двумя герметизированными термопарами; к обтюратору крепятся 8 тарелок-держателей образца через направляющий анкер-болт, система контроля и регистрации температуры (1) и давления (2, 3 – манометры, 4 – вентиль)

Схему эксперимента рассмотрим на примере эмульсии нефти O1 (рис. 2, а). В держатели образцов помещается навеска эмульсии, автоклав закрывается крышкой, нагнетается давление метана 125 ± 5 бар, автоклав помещается в термостат. На этапе 1 (рис. 2, а) помещенный в термостат автоклав охлаждался до $1\text{ }^\circ\text{C}$, при этом снижение

давления происходило за счет растворения метана в эмульсии и теплового сжатия газовой фазы. Второй этап – изотермическое снижение давления, связанное с поглощением газа при образовании гидрата. Этот этап продолжался до стабилизации давления в ячейке, то есть до практического окончания образования гидрата. Далее на этапе **3** автоклав охлаждался до температуры, при которой предполагалось проводить изучение кинетики разложения образцов полученных гидратов. На **4** этапе проводился сброс давления до близкого к атмосферному. Далее на этапе **5** происходил постепенный рост давления в ячейке, связанный с разложением суспензии гидрата в нефти при постоянной температуре. Полученные на этапе **5** кинетические кривые использовались для расчета скоростей разложения гидрата в образце. После окончания этапа **5** температура в автоклаве повышалась до комнатной (этап **6**). При температурах около 0 °С происходило разложение оставшейся части подвергнувшегося самоконсервации гидрата.

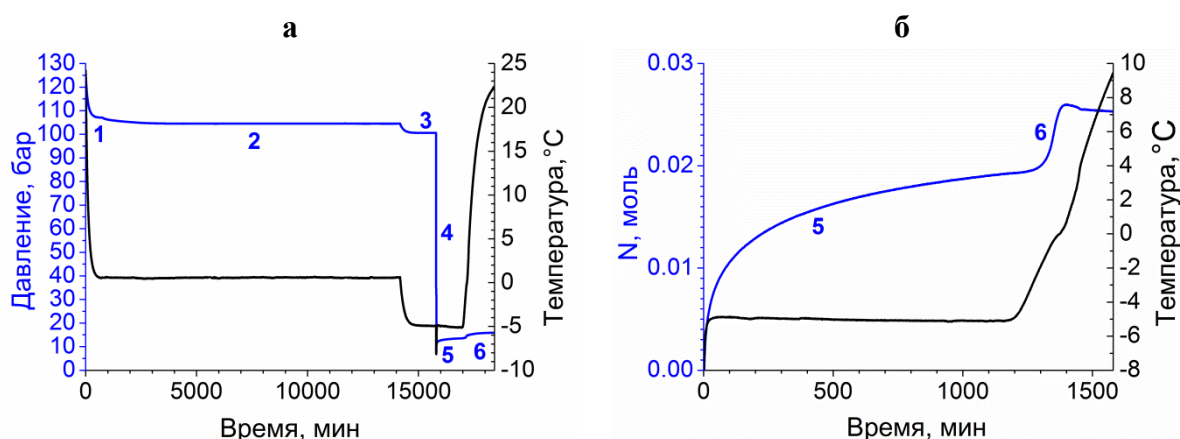


Рис. 2. Процесс образования и разложения гидрата метана из нефтяной эмульсии 01: **а** – типичный вид зависимости температуры и давления от времени эксперимента (этапы 1–6); **б** – этапы 5 и 6, отражающие количество разложившегося в эксперименте гидрата

Каждый исследованный образец эмульсии зашифрован кодом вида $Ox_yg(-z^{\circ}C)$, где x – сорт нефти (см. табл. 1), y – количество грамм эмульсии на один держатель образца (1 или 2 г в экспериментах с 8 держателями и 8 г – с одним), z – целочисленное значение температуры, при которой проводилось разложение гидратной суспензии.

Результаты и обсуждение

Исходя из полученных на стадии **5** (рис. 2, б) кинетических кривых, были рассчитаны скорости разложения гидрата для разных участков этих кривых. Известно, что

зависимость скорости разложения гидрата от движущей силы процесса и площади его поверхности может быть выражена следующим уравнением:

$$v = kA(f_e - f), \quad (1)$$

где v – скорость разложения гидрата, k – константа скорости, A – суммарная площадь поверхности гидратных частиц, f_e – равновесная фугитивность гидратообразователя, f – текущая фугитивность гидратообразователя. В экспериментах авторов величины A и $(f_e - f)$ уменьшаются по мере увеличения степени превращения гидрата в лед, причем в разных экспериментах их величины не совпадают. Поэтому для анализа поведения гидратов в условиях экспериментов целесообразно использовать величины k . Кроме того целесообразно рассматривать зависимость скоростей реакции не от времени, а в зависимости от изменяющейся в пределах 0–1 степени превращения гидрата в лед α . Рассчитанные константы скорости разложения гидратных суспензий приведены на рис. 3.

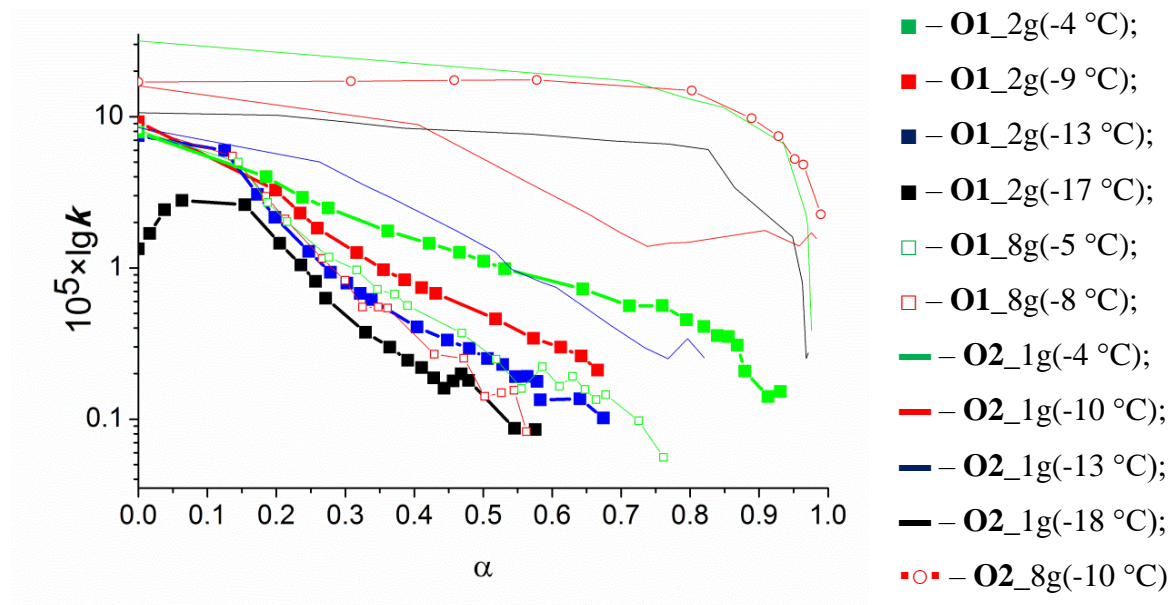


Рис. 3. Зависимости константы k [$\text{mol}/\text{m}^2 \times \text{min} \times \text{bar}$] от степени превращения гидрата метана в лед α

Прежде всего, отметим качественно разное поведение гидратных суспензий в различных нефтях. Как видно, величины k для суспензий гидрата в нефти O1 во всех экспериментах быстро уменьшались при увеличении α задолго до полного разложения образца, что говорит о самоконсервации гидрата метана. Причем при $\alpha > 0.2$ зависимости k от степени превращения гидрата в лед близки к линейным, и наблюдаемые скорости разложения систематически снижаются по мере понижения температуры.

Для серии (**O1_2g(-z°C)**) в диапазоне $0.7 > \alpha > 0.2$ в так называемых аррениусовских координатах были построены зависимости для констант k , полученных при одних и тех же значениях α (рис. 4). Данные для каждой степени превращения α были аппроксимированы линейными уравнениями, из коэффициентов которых были рассчитаны энергии активации процесса разложения гидрата при разных степенях превращения гидрата в лед (рис. 5). Видно, что увеличение степени разложения гидрата приводит к увеличению энергии активации процесса разложения подвергнувшегося самоконсервации гидрата метана, диспергированного в нефти O1, причем зависимость близка к линейной.

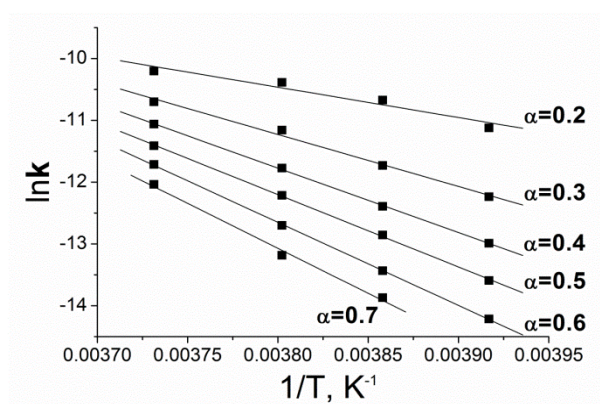


Рис. 4. Зависимости $\ln(k) - 1/T$ для величин k , полученных при одних и тех же значениях α для гидратов серии **O1_2g(-z°C)**

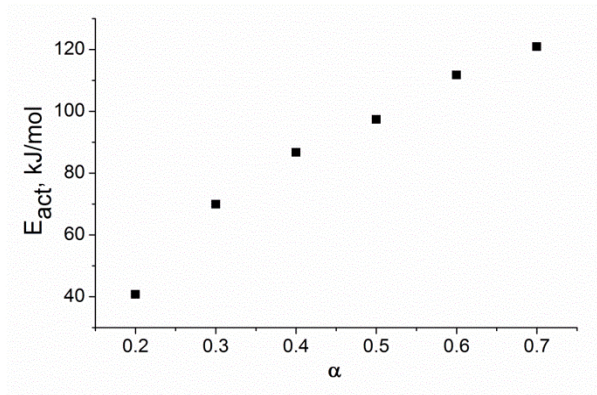


Рис. 5. Энергии активации процесса разложения подвергнувшегося самоконсервации гидрата метана в зависимости от степени превращения гидрата в лед

Стоит сказать несколько слов о другой нефти. Как видно, поведение дисперсии гидрата в нефти O2 существенно отличается. Практически во всех случаях константы скорости для суспензий гидрата в нефти O2 выше, нежели для суспензий гидрата в нефти O1. В большинстве экспериментов с суспензиями гидрата в нефти O2 величины k относительно мало изменялись с ростом α . Значительное уменьшение величины k наблюдалось только при α , близких к 1 (в практически разложившихся образцах), то есть самоконсервация в этом случае не наблюдалась. Вероятной причиной слабой выраженности самоконсервации гидрата, диспергированного в нефти O2, может быть наличие в нефти ПАВ Span-80, который был использован для получения эмульсии воды в этой нефти. Этот результат требует дальнейших исследований.

Выводы

В работе показано, что самоконсервация малых (менее 30 мкм) частиц гидрата метана в нефтяных дисперсиях может происходить при температурах от -5 до -20 °С без предварительного глубокого замораживания образца. В начале процесса разложения (сразу после сброса давления) скорость разложения имела величину порядка 10^{-4} моль·мин⁻¹·м⁻²·бар⁻¹. Самоконсервация проявлялась как постепенное уменьшение скорости разложения образца на 1–2 порядка при степени разложения гидрата около 50%. Оцененная толщина обеспечивающей самоконсервацию ледяной корки при этом не превышает 2.5 мкм. В не подвергшихся самоконсервации образцах такое же уменьшение скорости разложения достигалось при степенях разложения гидрата, близком к 100%. Показано, что в подвергшихся самоконсервации образцах по мере увеличения степени разложения гидрата (α) энергия активации процесса разложения увеличивается с 40 кДж/моль при $\alpha=0.2$ до 120 кДж/моль при $\alpha=0.7$. Авторы связывают это увеличение с утолщением обеспечивающей самоконсервацию слоя льда и уменьшением его пористости. Как оказалось, эффективность самоконсервации зависит от толщины использованного в экспериментах слоя суспензии, в более толстом слое суспензии самоконсервация протекает более эффективно. Авторы объясняют этот эффект более медленным разложением гидрата в толстом слое суспензии и формированием за счет этого более плотной ледяной корки на поверхности гидратных частиц. Наконец, полученные результаты указывают на возможное снижение эффективности самоконсервации при наличии в гидратной суспензии поверхностно-активных веществ. Данный результат требует дополнительного изучения.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 17-17-01085).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Yakushev V.S., Istomin V.A. Gas hydrate self-preservation effect // Physics and Chemistry of Ice. Sapporo: Hokkaido University Press, 1992. P. 136–140.*
2. *Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Altunina L.K., Bogoslovsky A.V., Strelets L.A., Aladko E.Ya. Unusual self-preservation of methane hydrate in oil suspensions // Energy & Fuels. 2014. Vol. 28, No. 2. P. 794–802.*
3. *Sum A.K., Koh C.A., Sloan E.D. A comprehensive view of hydrates in flow assurance: past, present and future // Proc. of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2014). Beijing, China, 28 July–2 August 2014.*