

01.00.00 Physico-mathematical sciences

01.00.00 Физико-математические науки

UDC 53

Hydrate Kinetics Study and Exhibition Display Preparation

Alexey S. Ermolaev

Tyumen State University
10, Semakova street, Tyumen, 625003
PhD student
E-mail: alex-work2011@yandex.ru

ABSTRACT: The article conducted survey of the literature, concerning hydrate formation. The author took part in empirical data acquisition, processing and analysis at the exhibition display of Institute of the Earth Cryosphere of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, worked out and launched experimental assembly for propane hydrate formation kinetics study at Tyumen State University laboratory.

Keywords: gas hydrate; hydrate formation; propane hydrate.

Введение. Газовые гидраты впервые были получены в лабораторных условиях, но авторство их открытия точно не установлено. По мнению Ю.А. Дядина с сотрудниками [1, 2], а также Ю.Ф. Макогона [3], первым, кто в 1777–1778 гг. наблюдал газовый гидрат (гидрат сернистого газа), был Дж. Пристли. Однако, как отмечает Слоан [4], температура в опытах Дж. Пристли равнялась 17 °F (-8,3 °C), и нельзя однозначно утверждать, что наблюдавшаяся в этих опытах кристаллизация твердой фазы при охлаждении водного раствора сернистого газа была связана с образованием гидратов, а не льда. Поэтому историю газовых гидратов принято начинать с исследований Х. Дэви, достоверно установившего в 1810 г. [5], что раствор хлора (в то время хлор назывался окисью muriа) в воде кристаллизуется быстрее (т.е. при более высокой температуре), нежели чистая вода, а осушенный газообразный хлор не кристаллизуется даже при -40 °F (-40 °C). Так был открыт гидрат хлора, а М. Фарадей в 1823 г. определил его состав.

Следующие 125 лет после открытия газовые гидраты оставались исключительно объектом академических исследований, направленных на поиск новых соединений, образующих гидраты, а также количественное описание их состава и определение P, T – условий образования. Изучением газовых гидратов в это время занимались такие известные ученые как Х. Дэви, М. Фарадей, А. Ле Шателье, Г. Тамман, В. Алексеев, Б. Никитин и др.

В середине 1930-х гг. Гаммершмидт показал [6], что именно газовые гидраты вызывают образование пробок в газопроводах при температурах выше 0 °C, приводящих к серьезным осложнениям и авариям в работе технологического оборудования. Исследования Гаммершмидта положили начало изучению техногенного гидратообразования и методов его предупреждения в системах добычи и транспорта нефти и газа. Техногенное гидратообразование и сегодня продолжает оставаться одной из острейших проблем в газовой промышленности, на решение которой расходуются огромные силы и средства [7, 8].

Третий этап в истории изучения газовых гидратов связан с открытием советскими учеными В.Г. Васильевым, Ю.Ф. Макогоном, Ф.А. Требиным, А.А. Трофимуком и Н.В. Черским свойства природных газов находиться в земной коре в твердом состоянии [9]. Это открытие было подготовлено теоретическими работами И.Н. Стрижова

(1946 г.), Н.П. Мохнаткина (1947 г.), Н.В. Черского (1961 г.), а также экспериментальными исследованиями Ю.Ф. Макогона (1964–1965 гг.) образования гидратов природных газов в пористых средах. Благодаря работам советских ученых стало ясно, что гидраты природных газов существуют в земной коре как естественные минералы, на миллионы лет опередив свое лабораторное открытие. Согласно последним оценкам геологов минимальное количество природного газа, главным образом метана, в скоплениях газовых гидратов на нашей планете составляет 10^{14} – 10^{15} м³ [10, 11], что сопоставимо с подтвержденными запасами обычного природного газа.

Сказанное выше вызвало развертывание во всем мире широкомасштабных исследований газовых гидратов. Это нашло свое отражение в увеличивающемся в геометрической прогрессии количестве публикаций, посвященных газовым гидратам. Общее число публикаций за каждые 10 лет второй половины XX столетия увеличивалось примерно в 2,5 раза. Экстраполируя эту тенденцию можно ожидать, что в первом десятилетии XXI века появится около 7500 новых публикаций, посвященных газовым гидратам [7]. При этом становится очевидным, что успешное решение технологических вопросов, связанных с разведкой и разработкой газогидратных залежей, предупреждением техногенного гидратообразования или же с разработкой технологий использования газовых гидратов невозможно без дальнейшего развития фундаментальных знаний, в том числе в области термодинамики и кинетики гидратообразования, механизмов образования, роста (накопления) и разложения газовых гидратов [12].

Экспериментальная установка и методика получения образцов гидратов ИКЗ СО РАН.

О кинетике диссоциации ГГ судили по скорости выделения газа из образцов гидратов при резком сбросе давления в реакторе до атмосферного. Поскольку скорость диссоциации ГГ зависит не только от термобарических условий диссоциации, но и от свойств используемых образцов (вес, величина удельной поверхности, фазовый состав, пористость), существенным моментом данных исследований становится методика приготовления образцов для исследований.

В качестве гидратообразующего газа применялся технический пропан.

На рис. 1. показана схема использованной нами экспериментальной установки, обеспечивающей получение гидратов и изучение кинетики их диссоциации. Основным элементом установки является реактор высокого давления, где при контролируемых условиях образуются/диссоциируют гидраты. Для гидратообразования пропана использовался реактор, изготовленный из оргстекла. Это позволяло осуществлять визуальный контроль процессов, происходящих внутри реактора. Реактор имел форму цилиндрического стакана с полезным объемом около 270 см³. Для охлаждения и термостатирования при заданной температуре реактор помещался в теплоизолированную ванну, внутри которой температура регулировалась с точностью + 0,05 К при помощи дополнительного циркуляционного жидкостного термостата "Julabo FP-90". Температура в реакторе измерялась двумя дифференциальными медь-константановыми термопарами, в газовой фазе и в жидкости. Для измерения давления в реакторе применяли преобразователи (датчики) давления фирмы Wika с точностью измерения 0,5 %. При проведении эксперимента учитывали кривую насыщения и равновесную кривую гидратообразования пропана, которые приведены на рис. 2.

Гидраты пропана получали из тонко измельченного льда. Лед, приготовленный из дистиллированной воды, измельчали в мельнице и отбирали фракцию 0,25–0,5 мм. Ледяной порошок в количестве 70 г засыпали в реактор. После вакуумирования реактор заполняли газом, до давления 0,3 МПа. Все подготовительные работы по измельчению льда, а также заполнение реактора ледяным порошком и газом проводились в специальной холодной комнате при температуре 263 К. Затем реактор

помещался в Теплоизолированную ванну, внутри которой температура медленно повышалась с 263 до 274 К. Одновременно с повышением температуры давление в реакторе при помощи редуктора задавали таким образом, чтобы оно максимально превышало равновесное давление образования гидратов пропана при данной температуре, но оставалось меньшим, давления насыщенных паров пропана. Такой режим поддержания давления в реакторе обеспечивал максимальную скорость гидратообразования и исключал конденсацию паров газообразного пропана. При необходимости для увеличения степени превращения воды в гидрат температуру в реакторе несколько раз циклически повышали/уменьшали в диапазоне 264–274 К. Каждый раз при замораживании-оттаивании остаточной воды, содержащейся в образцах гидратов, происходило дополнительное гидратообразование. Визуально при образовании гидратов никаких изменений в реакторе не наблюдалось. На рис 3 и 4 изображена динамика процесса гидратообразования ($P=0,15..0,4\text{МПа}$, $T=264..274\text{К}$). Масса гидрата в результате эксперимента составила 78,8 гр, масса льда 73,5 гр. Массовая доля пропана в гидрате составила 7 %.

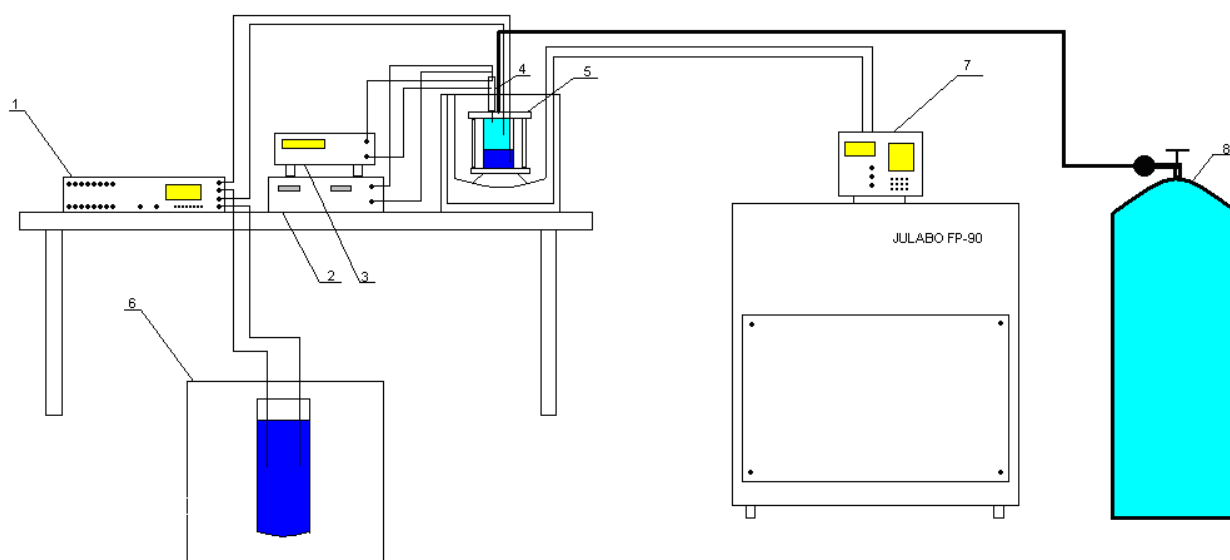


Рис. 1. Схема экспериментальной установки ИКЗ СО РАН

Условные обозначения по рис. 1.

- | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1 – Компаратор напряжений Р-3003 | 5 – Реактор |
| 2 – Источник питания. | 6 – Сосуд Дюара с теплоизоляцией. |
| 3 – Миллиамперметр. | 7 – Термостат JULABO FP-90 |
| 4 – Датчик давления WIKA S-10 | 8 – Баллон с пропаном. |

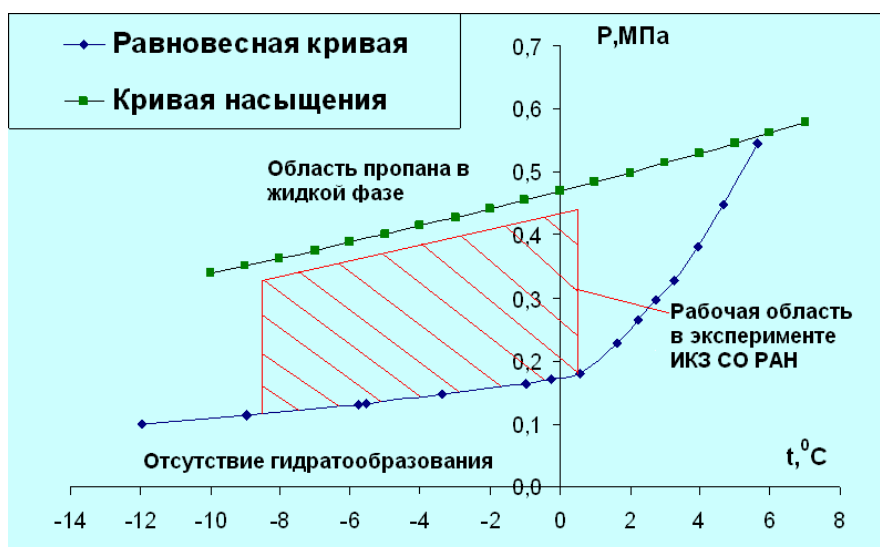


Рис. 2. Кривая насыщения и равновесная кривая гидратообразования пропана

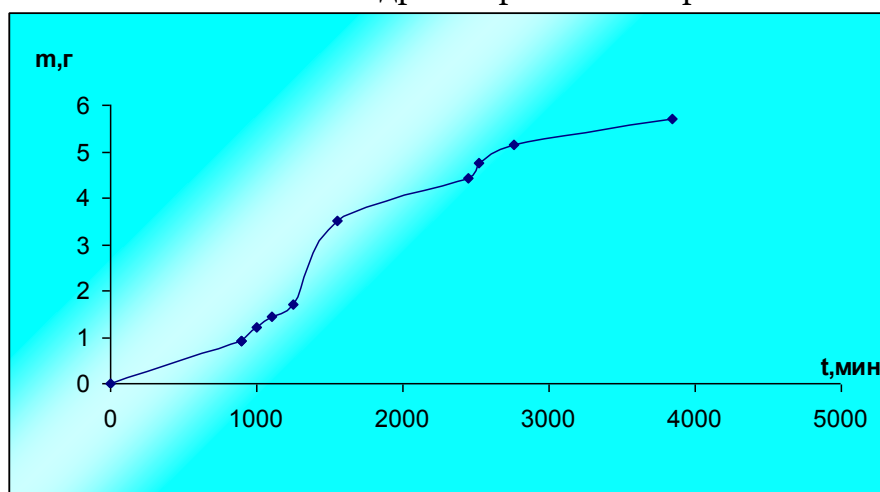


Рис. 3. Масса газа, перешедшего в газогидрат

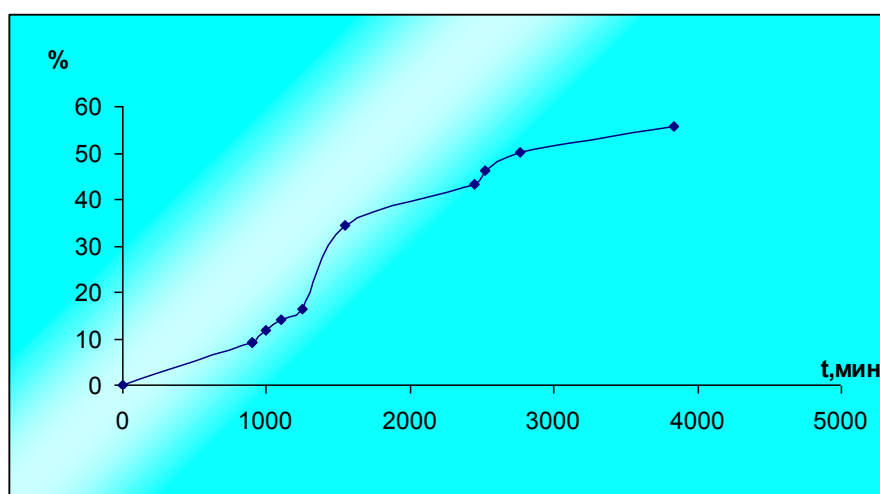


Рис. 4. Степень перехода газа в гидрат, в % от максимально возможной

Экспериментальная установка и методика получения образцов гидратов пропана Тюменского государственного университета.

Данная экспериментальная установка была изготовлена для получения гидратов пропана. Она аналогична установке ИКЗ СО РАН за исключением следующих изменений:

1. Более надёжная теплоизоляция ванны.
2. Применена более удобная конструкция ванны и реактора.

На рис. 5. показана схема экспериментальной установки, обеспечивающей получение гидратов и изучение кинетики их диссоциации. Основным элементом установки является реактор высокого давления, где при контролируемых условиях образуются/диссоциируют гидраты. Для гидратообразования пропана используется реактор, изготовленный из оргстекла (рис. 6). Это позволяет осуществлять визуальный контроль процессов, происходящих внутри реактора. Реактор имеет форму цилиндрического стакана с полезным объемом около 200 см³. Толщина стенки реактора составляет 12 мм, что даёт возможность работать при давлениях до 0,6 МПа. Для охлаждения и термостатирования при заданной температуре реактор помещается в теплоизолированную ванну (Рис. 7) размерами 400*400*300 мм, внутри которой температура регулируется с точностью ± 0,05 К при помощи дополнительного циркуляционного жидкостного термостата “KRIO-VT-01”. Для измерения давления в реакторе применяется редуктор с манометром. Также он служит для травления газа.

Для получения гидратов пропана используется измельчённый лёд фракциями 0,25–0,5 мм. Ледяной порошок в количестве 70 г засыпается в реактор. После вакуумирования реактор заполняется газом, до давления 0,3 МПа. Затем реактор помещается в теплоизолированную ванну, внутри которой температура медленно повышается с 265 до 271 К. Одновременно с повышением температуры давление в реакторе при помощи редуктора задаётся таким образом, чтобы оно максимально превышало равновесное давление образования гидратов пропана при данной температуре, но оставалось меньшим, давления насыщенных паров пропана. Такой режим поддержания давления в реакторе обеспечивает максимальную скорость гидратообразования и исключает конденсацию паров газообразного пропана. При необходимости для увеличения степени превращения воды в гидрат температуру в реакторе несколько раз циклически повышается/уменьшается в диапазоне 265–271 К. Кривая насыщения и равновесная кривая гидратообразования пропана приведены на рис. 8.

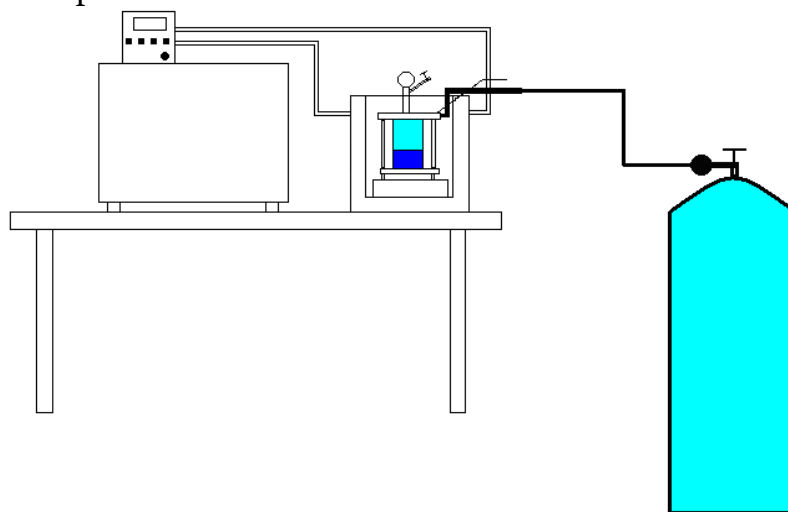


Рис. 5. Схема экспериментальной установки ТюмГУ



Рис. 6. Реактор из оргстекла

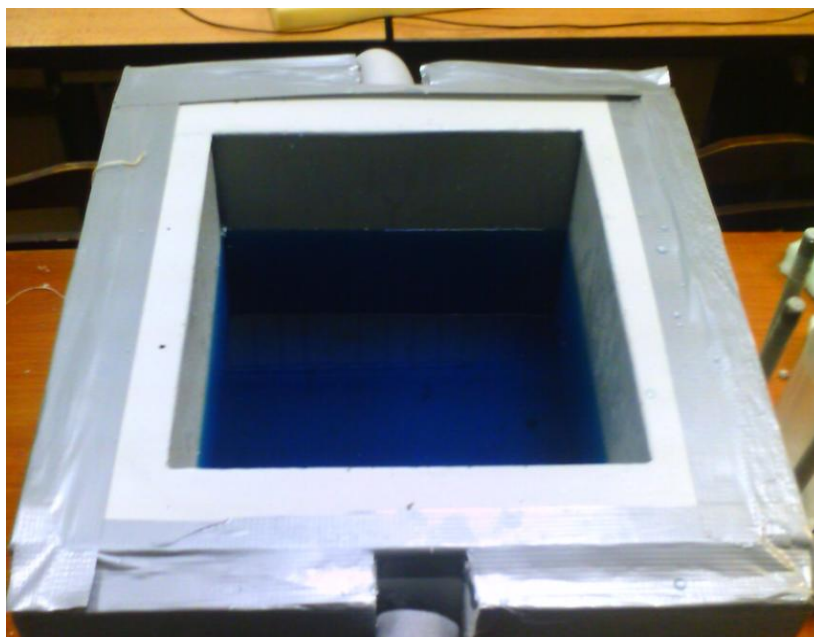


Рис. 7. Теплоизолированная ванна

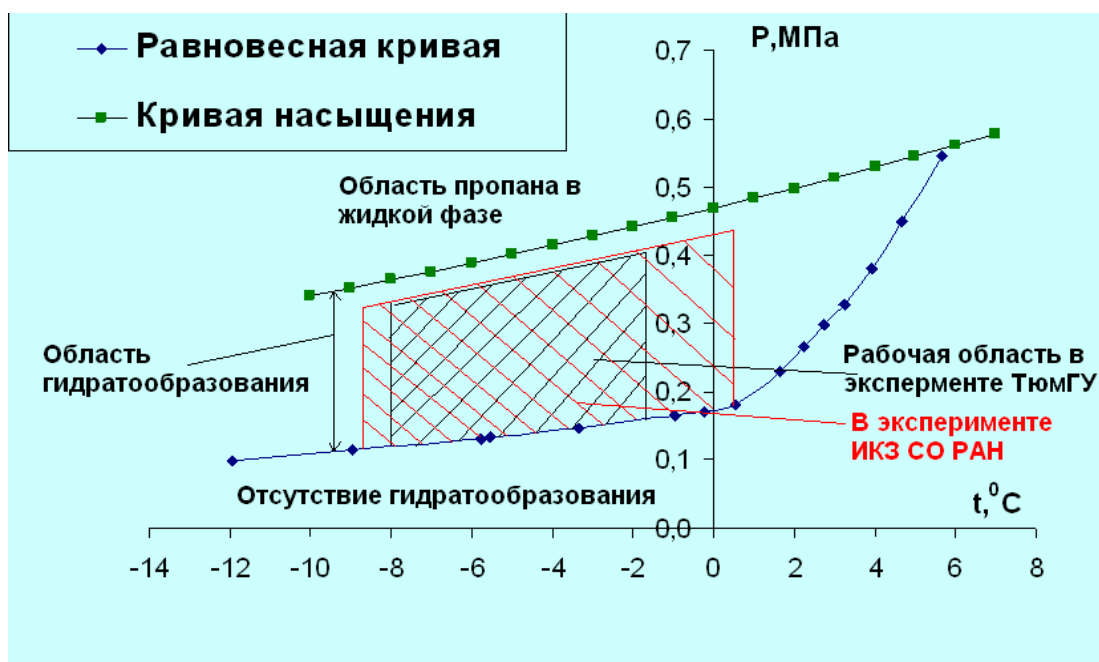


Рис. 8. Равновесная кривая и кривая насыщения пропана



Рис. 9. Процесс горения гидрата пропана, полученного на экспериментальной установке ТюмГУ

Выводы:

- Анализ опубликованных работ позволил обосновать программу исследований, выбрать диапазон параметров $P=0,15..0,4$ $T=265..271K$ для изучения процесса гидратообразования на примере пропана
- Выполненное экспериментальное исследование гидратообразования пропана на стенде ИКЗ СО РАН позволило изучить динамику процесса: в эксперименте через

60 часов массовая концентрация пропана в газогидрате составила 0,08 – т.е. 56 % от максимального значения

• В рамках ИОП ТюмГУ разработан и создан экспериментальный стенд для исследования кинетики гидратообразования на примере пропана. Выполнен физический пуск с получением газогидрата пропана.

Примечания:

1. Дядин Ю.А., Удачин К.А., Бондарюк И.В. Соединения включения: Учеб. пособие. Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 1988. 92 с.
2. Родионова Т.В., Солдатов Д.В., Дядин Ю.А. Газовые гидраты в экосистеме Земли // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. Т.6. С. 51–74.
3. Макогон Ю.Ф. Природные газогидраты: открытие и перспективы // Газовая промышленность. 2001. №5. С. 10–16.
4. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. 2-nd ed. NY: Marcel Dekker, 1998. 705 p.
5. Davy H. On some of the combinations of oxymuriatic gas and oxygene, and on the chemical relations of these principles, to inflammable bodies // Phyl. Trans. Roy. Soc. (London). 1811. V.101. Part 1. P. 1–36. (Имеется на сайте <http://visualiseur.bnf.fr/Visualiseur?Destination=Gallica&O=NUMM-55906>).
6. Hammerschmidt E.G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines // Ind. Eng. Chem. 1934. V.26. P. 851–855.
7. Sloan E.D. Introductory overview: Hydrate knowledge development // American mineralogist. 2004. V.89 (8-9). P. 1155–1161.
8. Истомина В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М.: ООО «ИРЦГазпром», 2004. 506 с.
9. Васильев В.Г., Макогон Ю.Ф., Требин Ф.А., Трофимук А.А., Черский Н.В. Свойство природных газов находиться в твердом состоянии в земной коре. // Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки. 1970. №10. С. 4.
10. Соловьев В.А. Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое // Российский химический журнал. 2003. Т.47, №3. С. 59–69.
11. Milkov A.V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? // Earth-Science Reviews. 2004. V.66. P. 183–197.
12. Истомина В.А., Деревягин А.М. Фундаментальные исследования свойств газовых гидратов для решения проблем добычи и хранения природного газа / Современное состояние газогидратных исследований в мире и практические результаты для газовой промышленности. М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. С. 17–20.

УДК 53

Создание стенда и исследование кинетики гидратообразования

Алексей Сергеевич Ермолаев

Тюменский государственный университет
625003, г. Тюмень, ул. Семакова, 18
Аспирант
E-mail: alex-work2011@yandex.ru

АННОТАЦИЯ: Проведён обзор литературы по проблеме гидратообразования. Принято участие в получении, обработке и анализе экспериментальных данных на стенде ИКЗ СО РАН. Разработана и создана экспериментальная установка для исследования кинетики гидратообразования пропана в лаборатории ТюмГУ. Произведён физический пуск установки.

Ключевые слова: газовый гидрат; гидратообразование; гидрат пропана.