


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
Кафедра механики многофазных систем


РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ  
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ  
ЗАИМСТВОВАНИЯ  
Заведующий кафедрой,  
канд. физ.-мат. наук  
 П.Ю. Михайлов  
25 июля 2018 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА  
ГАЗОГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ В ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ»

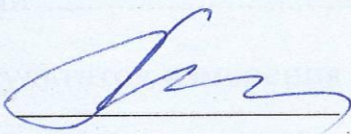
16.04.01 Техническая физика  
Магистерская программа «Теплофизика  
в нефтегазовых и строительных технологиях»

Выполнил работу  
студент 2 курса  
очной формы обучения



Берляков Максим Владимирович

Научный руководитель  
канд. физ.-мат. наук



Ширшова Альбина Вольфовна

Рецензент  
Доцент,  
ФГБОУ ВО «Тюменский  
индустриальный  
университет»,  
канд. техн. наук



Штайн Геннадий Вольфович

г. Тюмень, 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	6
1.1 Строение и свойства газовых гидратов .....	6
1.2 Теоретические исследования процесса гидратообразования .....	14
1.3 Газовые гидраты в природе .....	16
1.4 Природные газогидраты. Проблемы и перспективы. ....	16
1.5 Водонефтяные эмульсии .....	18
1.6 Влияние различных ингибиторов на процесс гидратообразования .....	21
ГЛАВА 2. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ .....	23
2.1 Виды и методы измерений. ....	23
2.2 Калибровка датчика давления WIKA S – 10 .....	27
ГЛАВА 3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА .....	32
3.1 Блок-схема и принцип работы экспериментальной установки .....	32
3.2 Система сбора данных .....	34
3.3 Подготовка воды для эмульсии .....	41
3.4 Подготовка водонефтяной эмульсии .....	43
3.5 Подготовка ингибиторов .....	43
3.6 Проведение эксперимента .....	44
3.7 Методика обработки результатов измерения с помощью кривых релаксации	45
3.8 Методика определения коэффициента гидратности .....	48
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ .....	50
4.1 Исследования процессов газогидратообразования в объемной воде .....	50
4.2 Исследования процессов газогидратообразования в водном растворе в присутствии ингибитора СВ-102 .....	52

4.3 Исследования процессов газогидратообразования в водном растворе в присутствии ингибитора натриевого сульфанола .....	56
4.4 Исследования процессов газогидратообразования в водном растворе в присутствии ингибитора неанола .....	60
4.5 Сравнительный анализ результатов .....	64
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	69
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	70

## ВВЕДЕНИЕ

Для предупреждения гидратообразования в промышленных трубопроводах обычно вводятся в транспортируемую систему различные термодинамические ингибиторы (например, метанол, гликоль или их комбинации). Для достижения необходимого эффекта ингибирования при глубоководных работах обычные термодинамические ингибиторы используются в больших количествах (в частности, до 50% (масс.) метанола в водной фазе).

Это требует больших эксплуатационных затрат на предупреждение гидратообразования в промышленных условиях. В зарубежной литературе имеется большое число работ, посвященных образованию и физико-химическому поведению газовых гидратов в нефтяных дисперсных системах. Как правило, подобные исследования выполняются в интересах обеспечения стабильной и безопасной добычи на морских нефтепромыслах, а также трубопроводной транспортировки газа в виде газогидратной суспензии, что и определяет выбор условий их проведения (температура выше 0С, малые концентрации соли в воде). В частности, значительное число работ связано с разработкой и исследованием механизма действия упомянутых выше «малодозовых ингибиторов гидратообразования» – кинетических ингибиторов и анти-агломерантов. В целом данное направление является высококонкурентным и интенсивно развивающимся.

Цель:

Исследование кинетики газогидратообразования в водонефтяной эмульсии в присутствии кинетических ингибиторов на автоматизированной экспериментальной установке «Исследование газогидратов» Задачи:

1. Осуществить автоматизацию экспериментальной установки.
2. Провести метрологические исследования автоматической системы измерения давления как функции времени;

3. Экспериментально исследовать процесс газогидратообразования в водонефтяной эмульсии с использованием ингибиторов: СВ-102, неонол, натриевый сульфанола. Выявить наиболее эффективный ингибитор.
4. Для сравнения экспериментально исследовать газогидратообразование в объемной воде с использованием данных ингибиторов.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Строение и свойства газовых гидратов.

Газовые гидраты – твердые кристаллические соединения, образующиеся при определенных термобарических условиях из воды (водного раствора), льда, водяных паров и низкомолекулярных газов (метана, этана, пропана, азота и др.). Газовые гидраты состоят из молекул газа, заключенных в ячейки из молекул воды. Это так называемые соединения включения: молекулы воды связываются между собой водородными связями и формируют каркасы с обширными полостями внутри. Между молекулами газа и воды химических связей не образуется, они удерживаются только слабыми межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Сейчас вызванное внимание к этим соединениям обусловлено открытием в 1969 году В.Г. Васильевым, Ю.Ф. Макогоном, Ф.А. Требиным, А.А. Трофимуком и Н.В. Черским газовых гидратов в недрах Земли и появившейся затем серией исследований, обнаруживших громадный резерв топлива в виде газовых гидратов в недрах Земли и на дне Мирового океана, расположившиеся по всей территории и поэтому доступных для большинства стран.

В настоящее время запасы углеводородного сырья (большинство метана) в газогидратном виде оцениваются как  $\sim 2 \cdot 10^{16}$  м<sup>3</sup>, что существенно превышает запасы топлива на нашей планете во всех остальных видах, вместе взятых. Есть все домыслы предполагать широкое распространение газовых гидратов во Вселенной. Имеющиеся данные свидетельствуют об условиях образования и существования гидратов на всех планетах Солнечной системы, кроме Меркурия и Венеры, на некоторых спутниках и астероидах.

Однако пристальное внимание газовые гидраты привлекают не только в связи с использованием их как топлива и химического сырья, но и с опасением тем, что в конечном счете выделения метана в атмосферу как при разработке газогидратных месторождений, так и при относительно небольших изменениях термодинамических



(климатических) условий, близких к границе фазовой устойчивости газовых гидратов, неизбежно возникнут серьезные экологические и климатические проблемы. Одна из возможных и наиболее просматриваемая сегодня - глобальное потепление Земли, вызванное усилением парникового эффекта, так как удельное поглощение метаном теплового излучения Земли примерно в 21 раз выше, чем углекислым газом [1].

Газовые гидраты относятся к классу нестехиометрических клатратных соединений включения, образующиеся в результате внедрения молекул одного сорта (молекул-«гостей») в межкристаллическое пространство молекул другого сорта (молекул-«хозяев») без образования химических связей.

Интересной особенностью газовых гидратов является отсутствие связей между молекулами «гостей» и «хозяевами». Молекулы «гости» могут свободно вращаться внутри решеток, образованными молекулами «хозяевами». Эти вращения молекул подтверждены с помощью спектроскопических измерений. Таким образом, данные соединения можно наилучшим образом описать как твердые растворы [2].

В общем виде состав газовых гидратов описывается формулой  $M \cdot n \cdot H_2O$ , где  $M$  – молекула газа-гидратообразователя,  $n$  – число молекул воды, приходящихся на одну включённую молекулу газа, причём  $n$  – переменное число, зависящее от типа гидратообразователя, давления и температуры [3].

Имя «клатраты» (от лат. clathratus — «сажать в клетку»), было дано Пауэллом в 1948 году. Гидраты газа относятся к нестехиометрическим соединениям, то есть соединениям переменного состава и представляют собой метастабильный минерал, образование и разложение которого зависит от температуры, давления, химического состава газа и воды, свойств пористой среды и др. [4].

Для образования газового гидрата необходимы следующие три условия:

1. Благоприятные термобарические условия. Образованию газогидратов благоприятствует сочетание низкой температуры и высокого давления.
2. Наличие гидратообразующего вещества. К гидратообразующим веществам относятся метан, этан, пропан, двуокись углерода и др.
3. Достаточное количество воды. Воды не должно быть ни слишком мало, ни слишком много.

Для предотвращения газогидратообразования достаточно исключить одно из трёх условий.

Ускоренному образованию газовых гидратов способствуют следующие явления:

1. Турбулентность. Образование газовых гидратов активно протекает на участках с высокими скоростями потока среды. При перемешивании газа в трубопроводе, технологическом резервуаре, теплообменнике и т.п. интенсивность газогидратообразования возрастает.
2. Центры кристаллизации. Центр кристаллизации представляет собой точку, в которой имеются благоприятные условия для фазового превращения, в данном случае – образования твердой фазы из жидкой.
3. Свободная вода. Наличие свободной воды не является обязательным условием для гидратообразования, однако интенсивность в присутствии свободной воды значительно возрастает. Кроме того, поверхность раздела фаз вода-газ является удобным центром кристаллизации для образования газогидратов [4].

Методами рентгеновской, ЯМР спектроскопии, нейтронной дифрактометрии, а также кристаллохимическим моделированием установлено,



что молекулярные полости в клатратных гидратах представляют собой 12-, 14-, 15-, 16- и 20-гранники

(вершинами являются атомы кислорода, а ребра – водородные связи), обозначаемые  $D, D', T, T', P, H, E$  (см. рис. 1.1). Двенадцатигранные полости  $D$  и  $D'$  принято называть малыми, а остальные ( $T, T', P, H, E$ ) – большими. Двенадцатигранник ( $D$ -полость или пентагональный додекаэдр) – наиболее энергетически выгодная структура, поскольку в нем угол между водородными связями мало отличается от тетраэдрического и составляет  $108^\circ$ .

Полиэдры, образующие большие полости, даже в представлении идеализированных каркасов, оказываются немного деформированными (ребра несколько разной длины, грани не совсем плоские, варьируется и угол между водородными связями). Включение же гостевых молекул приводит к дополнительной деформации полостей (полость как бы подстраивается под форму гостевой молекулы). Малые полости в первом приближении целесообразно рассматривать как квазисферические, тогда как форма больших полостей заметно отклоняется от сферической и их наглядно можно представить эллипсоидами (особенно сильно отличается от сферической формы самая большая  $E$  – полость). В полостях водного каркаса могут располагаться молекулы-гости как с небольшим ван-дер-ваальсовым радиусом, например  $CH_4, Ar, H_2S$  – во всех типах полостей, начиная с  $D, D'$ , и молекулы  $C_2H_6, CO_2$  в  $T$  – полостях, так и более крупные молекулы типа  $C_3H_8, i - C_4H_{10}, n - C_4H_{10}$  в  $H$  – полостях, а очень крупные молекулы, например, метилциклогексана, могут разместиться только в  $E$  – полостях. Водные кристаллические структуры с указанными типами полостей, отлично реализуются для газовых гидратов (см. рис. 1.1).

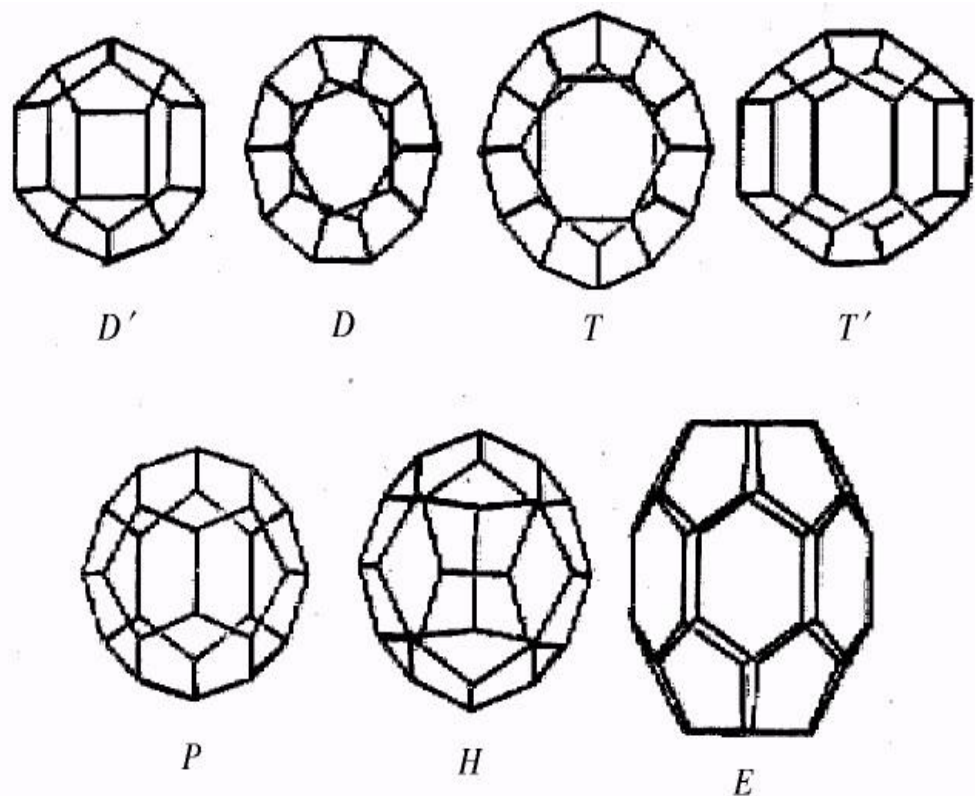


Рисунок 1.1 – Полости в водных клатратных каркасах.

Полости, комбинируясь друг с другом, образуют сплошную структуру различных типов. По принятой классификации они называются КС, ТС, ГС – соответственно кубическая, тетрагональная и гексагональная структура. В природе наиболее часто встречаются гидраты типов КС – I, КС – II (Рис. 1.2), в то время как остальные являются метастабильными [5].

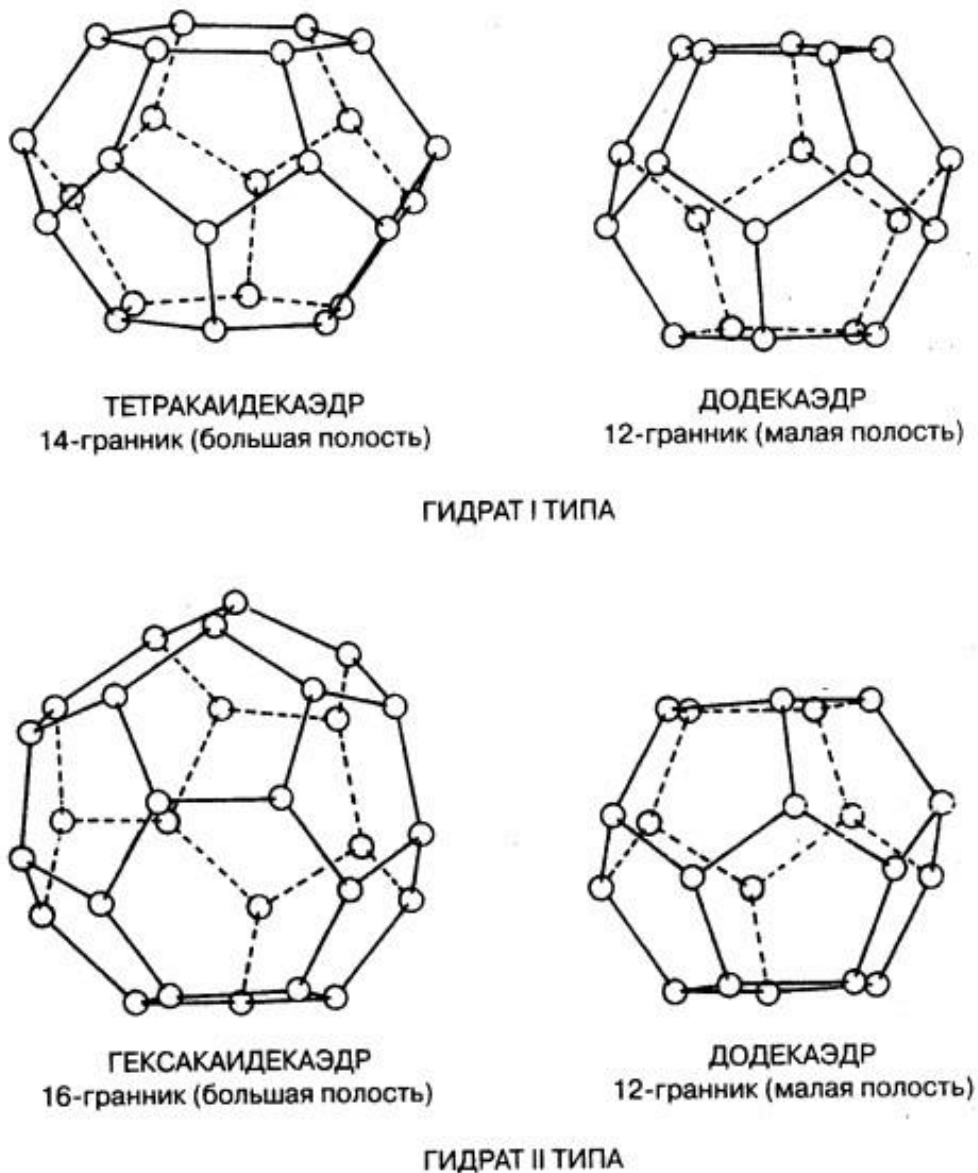


Рисунок 1.2 – Полиэдрические ячейки решётки гидратов I и II типа

Зависимость между размером молекулы и типом образующегося газогидрата была впервые обнаружена фон Штакельбергом [6]. Он построил графическую схему (Рис. 1.3), показывающую зависимость типа газового гидрата от величины молекулы «гостя».

В верхней части диаграммы помещены молекулы малых размеров, а по мере движения вниз по графику размеры молекул увеличиваются. Самые маленькие размеры имеют молекулы водорода и гелия, диаметр которых составляет 2,7 и 2,3 Å.

Как видно из схемы, молекулы диаметром менее  $3,8 \text{ \AA}$  не образуют гидратов.

Молекулы размером более  $7 \text{ \AA}$  неспособны образовывать гидраты. Соответственно, молекулы таких веществ, как пентан, гексан и высшие углеводороды парафинового ряда, не являются гидратообразователями.

Многочисленные экспериментальные исследования доказали, что жидкие углеводороды (конденсат или масла) также способны образовывать газогидраты.

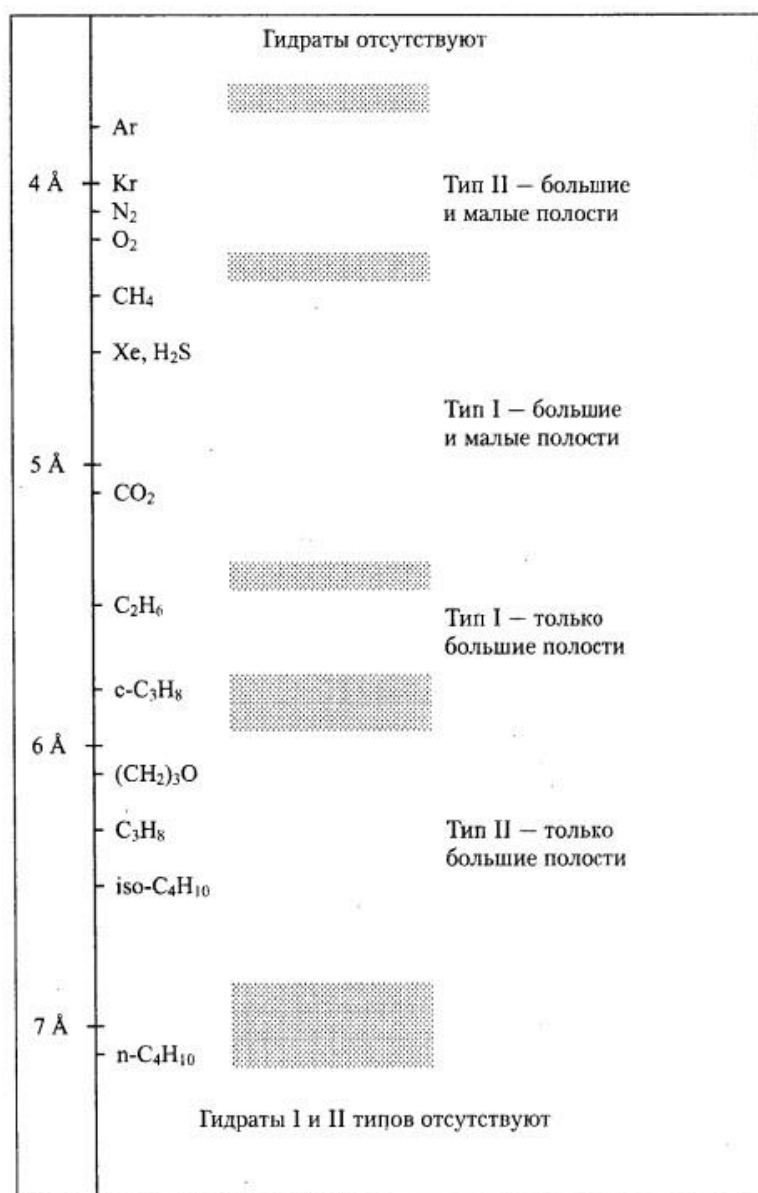


Рисунок 1.3 – Сравнительная диаграмма размеров молекул «гостей», типов гидратов и занимаемых полостей решетки.

Процесс образования газовых гидратов начинается с формирования центров кристаллизации на поверхности раздела газ – вода. Это может быть свободная плоская поверхность, поверхность микропузырька газа в объёме воды, поверхность капли или плёнки воды, сконденсировавшейся в объёме газа. Рост кристалла может происходить как в объёме воды, содержащей растворённый газ, так и в объёме газа, содержащего пары воды.

При этом возможно образование трёх типов кристаллов:

1. Массивные кристаллы. Формируются путём последовательной сорбции молекул газа и воды на растущей поверхности кристалла. Этот тип кристаллов газовых гидратов имеет наибольшее распространение.
2. Вискерные кристаллы. Формируются за счёт циклической диффузии молекул газа и воды к основанию растущего кристалла.
3. Гель - кристаллы. Образуются в объёме воды из растворённого в ней газа, при достижении условий гидратообразования.

В пластах горных пород гидраты могут быть, как распределены в виде микроскопических включений, так и образовывать крупные частицы, вплоть до протяжённых пластов многометровой толщины.

С помощью собственной клатратной структуре единичный объём газового гидрата может содержать до 160 – 180 объёмов чистого газа.

Плотность газогидратов ниже плотности воды и льда (для гидрата метана около  $900 \text{ кг/м}^3$ ) и является одним из основных физических параметров, который необходим при расчётах энергетических показателей образования и разложения гидратов. Зная параметры кристаллической решётки гидратов  $a$  (характерный линейный размер элементарной структуры решётки), степень заполнения полостей в кристаллической

решётке гидрата структуры I и II ( $\theta_1$  и  $\theta_2$ ), плотность гидратов можно определить следующим образом для структуры I:

$$\rho_1 = \frac{46N \theta_1}{M_2 + 6a_3 \theta_1} \left( \frac{1}{N} \right); \quad (1.1)$$

для структуры II:

$$\rho_2 = \frac{136N \theta_2}{M_2 + 8a_3 \theta_2} \left( \frac{1}{N} \right), \quad (1.2)$$

где  $M$  – молекулярная масса гидратообразователя;  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – степени заполнения полостей в кристаллической решётке гидрата структуры I и II соответственно;  $N$  – число

Авогадро;  $a$  – постоянная кристаллической решетки гидрата.

Данный метод дает хорошие результаты для равновесного давления при

$T \approx 0^\circ\text{C}$ . Для более высоких давлений и температур плотность гидрата с достаточной точностью можно определить по уравнению:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{M}{\sum_i V_i + \sum_i K_i V_i} = \frac{M}{\sum_i (1 + K_i) V_i}, \quad (1.3)$$

где  $M_i$  – молекулярная масса гидрата  $i$ -го компонента;

$V_i$  – удельный объём воды в гидратном состоянии;

$K_i$  – молярная доля газа-гидратообразователя  $i$ -го компонента;



$n_i$  – отношение числа молекул воды к числу молекул газа – гидратообразователя  $i$  – го компонента ( $n_i$ , зависит от давления и температуры) [6].

Для описания термодинамических свойств гидратов в сейчас  
чрезвычайно

популярно используется теория Ван-дер-Ваальса – Платтеу.

Главные положения данной теории:

1. Решётка хозяина не деформируется в зависимости от степени заполнения молекулами-гостями либо от их вида.
2. В каждой молекулярной полости может находиться не более одной молекулы-гостя.
3. Взаимодействие молекул-гостей пренебрежимо мало.
4. К описанию применима статистическая физика.

Для обработки фактической информации также используют преобразованное уравнение Ван-дер-Ваальса – Платтеу:

$$\ln \frac{P}{P^*} = \frac{a}{Tb} \quad (1.4)$$

где  $a$  и  $b$  – эмпирические коэффициенты ;

$P^* = 1$  МПа;

$T$  – температура в градусах Кельвина.

Не смотря на удачное описание термодинамических характеристик, теория Ван-дер-Ваальса – Платтеу не соответствует данным некоторых экспериментов. В частности, показано, что молекулы-гости способны определять как симметрию кристаллической решётки гидрата, так и

последовательность фазовых переходов гидрата. А так же, было замечено внушительное воздействие гостей на молекулы-хозяева, влечет за собой повышение наиболее вероятных частот собственных колебаний. Газогидрат например, образуется при 0 по Цельсию и при давлении 25 атмосфер. Если температура выше, то для рождения газогидрата необходимо увеличение давления воды. Именно поэтому газогидраты встречаются в основном в океанах и морях на глубинах от 300 до 1200 метров [7].

## 1.2 Теоретические исследования процесса гидратообразования

Наблюдаются три возможных случая зародышеобразования и роста кристаллов

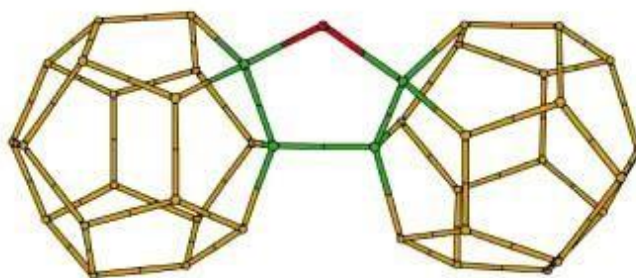
газогидратов:

- а) на поверхности раздела вода (лед) – газ,
- б) в объеме свободного газа, насыщенного парами воды,
- в) в объеме газонасыщенной жидкой воды.

Есть некоторые основания полагать, что механизм зародышеобразования

газовых гидратов в каждом из этих случаев имеет свои характерные особенности.

(a)



(b)

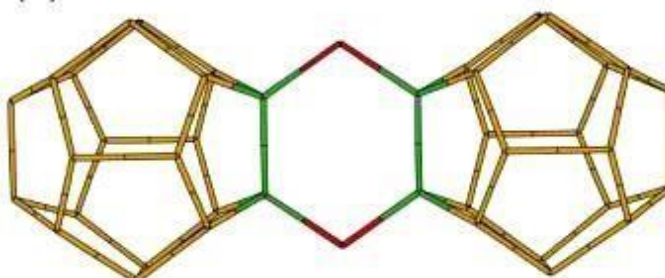


Рисунок 1.4 – Типы димерных кластеров-зародышей кристаллов гидрата

КС – 1 из пентагондодекаэдров – предшественников малых полостей данной структуры, соединенных пятиугольником (а) и шестиугольником (б),

Была создана базовая и универсальная модель образования зародышевых кластеров клатратных кристаллов, применимая в частности к клатратным гидратам (рис. 1.4). Специфической чертой данной модели является образование в растворе вокруг молекул- гостей кластеров из молекул воды – предшественников полостей определенного типа в кристалле гидрата. Тип образующихся полостей, так же как и структура кристалла гидрата определяется только размером (ван- дер-ваальсовским диаметром) молекулы – гостя. Соединение кластеров между собой с помощью образования водородных связей, прямых или через промежуточную молекулу воды, приводит к образованию димерных зародышей определенной структуры кристалла.

Последующие возрастание димерных кластеров может осуществляться по обычному механизму роста кристаллов присоединением отдельных молекул воды. При осуществлении процесса гидратообразования на поверхности раздела жидкая вода – газ происходит формирование гидратной пленки, разделяющей две фазы.

Первая фаза состоит в утверждении, что на поверхности контакта вода – газ находится переходный слой, в котором в перенасыщенном состоянии находится как вода, так и газ. Между кластерами воды расположены внедрившиеся молекулы газа. Нуклеация происходит при соответствующих термобарических условиях в результате фиксации молекул воды и газа в этом переходном слое. Такое представление носит только теоретический

характер и не может рассматриваться как реальная физическая модель процесса [8].

### 1.3 Газовые гидраты в природе

Чаще всего природные газы образуют гидраты, которые существуют при определённых термобарических условиях. Область их существования приурочена к морским донным осадкам и к областям многолетнемерзлых пород. Доминирующими природными газовыми гидратами являются гидраты метана и диоксида углерода [9].

При добыче газа гидраты могут образовываться в стволах скважин, промышленных коммуникациях и магистральных газопроводах. Отлагаясь на стенках труб, гидраты резко сокращают их пропускную способность. Для предотвращения образования гидратов на газовых промыслах вводят в скважины и трубопроводы различные, а также поддерживают температуру потока газа выше температуры гидратообразования с помощью подогревателей, теплоизоляции трубопроводов и подбором режима работы, обеспечивающего максимальную температуру газового потока. Для предупреждения гидратообразования в магистральных газопроводах наиболее эффективна газоосушка – очистка газа от паров воды [10].

### 1.4 Природные газогидраты. Проблемы и перспективы

Освоение месторождений крайнего севера России с самого начала столкнулось с проблемой выбросов газа из неглубоких интервалов криолитозоны. Эти выбросы происходили внезапно и приводили к остановке работ на скважинах и даже к пожарам. Так как выбросы происходили из интервала глубин выше зоны стабильности газогидратов, то длительное время они объяснялись перетоками газа из более глубоких

продуктивных горизонтов по проницаемым зонам и соседним скважинам с некачественным креплением. В конце 80-х годов на основе экспериментального моделирования и лабораторных исследований мерзлого керна из криолитозоны Ямбургского ГКМ удалось обнаружить распространение рассеянных реликтовых (законсервировавшихся) гидратов в четвертичных отложениях. Эти гидраты совместно с локальными концентрациями микробиального газа могут сформировать газоносные пропластки, откуда происходят выбросы при бурении. Присутствие реликтовых гидратов в неглубоких слоях криолитозоны было в дальнейшем подтверждено аналогичными исследованиями на севере Канады и в районе Бованенковского ГКМ. В конечном счете, сформировались представления о новом типе газовых залежей – внутри мерзлотных метастабильных газогидратных залежах, которые, представляют собой не только осложняющий фактор, но и определенную ресурсную базу для местного газоснабжения. [11].

В процессе познания природных газогидратов выяснилось, что отличить гидратосодержащие отложения от мерзлых современными средствами полевой и скважинной геофизики не представляется возможным. Свойства мерзлых пород практически полностью аналогичны свойствам гидратосодержащих. Конкретную информацию о присутствии газогидратов может дать каротажное устройство ядерного магнитного резонанса, но оно довольно дорогое и используется очень редко в практике геолого-разведочных работ. Основным показателем наличия гидратов в отложениях являются исследования керна, где гидраты либо видны при зрительном осмотре, либо определяются по измерению удельного газосодержания при оттаивании .

Технологические предложения по хранению и транспорту природного газа в гидратном состоянии появились еще в сороковых годах двадцатого века. Свойство газовых гидратов при относительно небольших давлениях концентрировать значительные объемы газа привлекает внимание специалистов длительное время. Сооружение подобного хранилища не является сложным: хранилище представляет собой батарею газгольдеров, размещенных в котловане или ангаре, и соединенную с газовой трубой. В теплое время года хранилище заполняется газом, формирующим гидраты, в холодное время года – отдает газ при разложении гидратов с использованием низкопотенциального источника теплоты. Строительство таких хранилищ вблизи теплоэнергочентралей может значимо сгладить сезонную неравномерность в производстве газа и представлять собой реальную альтернативу строительству ПХГ в ряде случаев. [12].

В настоящее время активно разрабатываются газогидратные технологии, в частности, для получения гидратов с использованием передовых методов и технологий интенсификации технологических процессов (добавки ПАВ, ускоряющие тепломасооперенос; использование гидрофобных нанопорошков; акустические воздействия различного диапазона, вплотную до извлечения гидратов в ударных волнах и др.) [13].

### 1.5 Водонефтяные эмульсии

В эмульсиях, то-есть механических смесях нерастворимых друг в друге жидкостей (бывают газожидкостные эмульсии), различают две фазы – внутреннюю и внешнюю [14].

Типовые лиофобные эмульсии различают либо по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды либо по концентрации дисперсной фазы в системе.



1) В соответствии с первой классификации классифицируют эмульсии неполярной или слабополярной жидкости в полярной (например, эмульсия масла в воде) – эмульсия первого рода, или прямые, и эмульсии полярной жидкости в неполярной (например, вода в масле) – эмульсии и второго рода, или обратные [15]. Эмульсии *первого рода* в большинстве случаев обозначают через м/в где под буквой м имеют в виду масло или иная неполярная жидкость, а под буквой в – вода или другая полярная жидкость

Эмульсии *второго рода* обозначают соответственно через в/м. Отнести к особому классу выделяют эмульсии жидких металлов (ртути, галлия) в воде, поскольку в этом случае и дисперсная фаза, и дисперсионная среда ведут себя как полярные жидкости.[16].

Тип эмульсии устанавливается очень легко путем определения свойств ее дисперсионной среды. Для этого либо определяют способность эмульсии смачивать гидрофобную поверхность, либо проверяют возможность эмульсии разбавляться водой, либо испытывают способность эмульсии окрашиваться при введении в нее красителя, растворяющегося в дисперсионной среде, либо, наконец, определяют электропроводность эмульсии. Если эмульсия не смачивает гидрофобную поверхность, разбавляется водой, окрашивается при введении водорастворимого красителя (например, метиленового голубого) и обнаруживает сравнительно высокую электропроводность, то это эмульсия типа м/в. Наоборот, если эмульсия смачивает гидрофобную поверхность, не окрашивается водорастворимым красителем (или окрашивается при введении маслорастворимого красителя, например судана) и не обнаруживает заметной электропроводности, то это эмульсия типа в/м.

В соответствии с второй классификации, эмульсии делят на разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные, или желатинированные [17].

К *концентрированным* эмульсиям относятся системы жидкость – жидкость со сравнительно значительным содержанием дисперсной фазы, вплоть до 74 объемного процента. Эту концентрацию часто указывают как максимальную для эмульсий этого класса потому, что она в случае монодисперсной эмульсии соответствует максимально возможному объемному содержанию недеформированных сферических капель независимо от их размера. Так как концентрированные эмульсии получают обычно методом диспергирования, то размер их капелек относительно велик и составляет 0,1 – 1 мкм и больше.

К высококонцентрированным, или желатинированным, эмульсиям обычно относят системы жидкость – жидкость с содержанием дисперсной фазы выше, чем 74 объемного процента. Отличительной особенностью таких эмульсий является взаимное деформирование капелек дисперсной фазы, в результате чего они приобретают форму многогранников (полиэдров), разделенных тонкими пленками – прослойками дисперсионной среды. Если подвергнуть данную эмульсию детальному изучению при помощи микроскопа, то внешне заставляет нас вспомнить соты. Вследствие плотной упаковки капелек высококонцентрированные эмульсии не способны к седиментации и обладают механическими свойствами схожими со свойствами гелей. Последняя особенность и привела к тому, что высококонцентрированные эмульсии иногда называют желатинированными [18].

Эмульсии, как и все коллоидные и микрогетерогенные системы, агрегативно постоянно меняющиеся из-за избытка свободной энергии на межфазной поверхности. Агрегативная неустойчивость эмульсий проявляется в самопроизвольном образовании агрегатов капелек с последующим слиянием (коалесценцией) отдельных капелек друг с другом. В пределе это может приводить к окончательному разрушению эмульсии и разделению ее на два слоя, из которых один соответствует жидкости, образующей в эмульсии дисперсную фазу, а другой – жидкости, являющейся дисперсионной средой.

Агрегативную устойчивость эмульсий характеризуют либо скоростью расслаивания эмульсии, либо продолжительностью существования “(временем жизни)” отдельных капелек в контакте друг с другом или с межфазной поверхностью.

На агрегативную устойчивость эмульсий сильнее всего влияют природа и содержание в системе эмульгатора. С термодинамической точки зрения эмульгатор, адсорбируясь на межфазной границе, снижает межфазное поверхностное натяжение и в частных случаях может приводить даже к образованию равновесных коллоидных систем (эмульсии, получаемые из эмульсолов). Другое объяснение заключается в том, что при наличии стабилизатора на границе раздела фаз между этими капельками возникают силы отталкивания (энергетический барьер). Повышение в известных пределах концентрации эмульгатора в системе способствует устойчивости эмульсии [19].

#### 1.6 Влияние различных ингибиторов на процесс гидратообразования.

На практике для борьбы с образованием гидратов широко применяют метанол и гликоли. Иногда используют жидкие углеводороды, ПАВ,

пластовую воду, смесь различных ингибиторов, например метанола с растворами хлористого кальция и т.д.

Метанол обладает высокой степенью понижения температуры гидратообразования, способностью быстро разлагать уже образовавшиеся гидратные пробки и смешиваться с водой в любых соотношениях, малой вязкостью и низкой температурой замерзания.

Более распространен на газовых промыслах способ подачи метанола в струю газа. Именно при этих условиях он образует с парообразной и жидкой влагой спиртоводные смеси, температура замерзания которых значительно ниже нуля.

Пары воды поглощаются из газа, что значительно снижает точку росы, и, следовательно, создаются условия для разложения гидратов или для предупреждения их образования.

Основным условием эффективного действия метанола является взаимодействие паров воды с парами метанола и дальнейшая конденсация их, что приводит к значительному понижению влагосодержания газа. Самая высокая эффективность метанола может быть достигнута с применением его в качестве средства, предупреждающего гидратообразование, а не для разрушения уже образовавшихся гидратов.

Для борьбы с гидратообразованием все большее применение находят электролиты и, в частности, водные растворы хлористого кальция. Это недорогой, безопасный и достаточно эффективный антигидратный ингибитор [20].

Водные растворы хлористого лития также относятся к сильным электролитам, а свойства гигроскопичности их гораздо выше, чем у хлористого кальция.

До этого было определено, что наиболее эффективным антигидратным ингибитором является 30 % раствор хлористого кальция.

При сравнении величины понижения равновесной температуры

гидратообразования, в присутствии растворов хлористого лития в зависимости от его концентрации с подобными характеристиками других антигидратных ингибиторов

установлено, что исследованные растворы наиболее эффективны.

Так, если растворы хлористого кальция плотностью 1,08 снижают равновесную температуру на  $3,5^{\circ}\text{C}$ , то растворы хлористого лития этой же плотности приблизительно на  $14^{\circ}\text{C}$ . Дальнейшее повышение плотности раствора хлористого лития приводит к еще большему эффекту. При растворе плотностью 1,1

кристаллогидраты не были получены даже тогда, когда давление в системе было поднято до  $240 \text{ кгс/см}^2$ , а температура снижена до  $0,9^{\circ}\text{C}$ .

Этиленгликоль, диэтиленгликоль и триэтиленгликоль применяются в качестве

антигидратных ингибиторов [21].

#### *Экспериментальные подходы для оценки низкодозируемых ингибиторов*

Объемные кинетические исследования предоставляют данные для оценки ингибиторов в различных моделируемых условиях трубопроводного транспорта, таких как стационарные и переходные процессы. Они обеспечивают макромасштабную информацию о действии ингибиторов,

включая данные о времени индукции гидратов, реологии флюидов, транспортируемости и возможности образования гидратной пробки и блокировки потока.

*Факторы, влияющие на действие низкодозируемых ингибиторов.*

Как было упомянуто выше, механизмы, по которым низкодозируемые ингибиторы ограничивают рост и агломерацию кристаллов гидрата, комплексные и являются индивидуальными только по отношению к некоторым соединениям и флюидным системам. С точки зрения эффективности использования ингибиторов при добыче углеводородов на шельфе можно выделить четыре основных фактора, влияющих на их действие: степень переохлаждения, структура гидратов, концентрация ингибиторов и механизмы роста гидратов (из свободного или растворенного газа) [22].

## ГЛАВА 2. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ

### ИЗМЕРЕНИЯ 2.1 Виды и методы

#### измерений.

Измерение – процесс нахождения значения физической величины опытным путем с помощью средств измерения. Результатом процесса является значение физической величины:

$$Q = q \cdot U, \quad (2.1)$$

где  $q$  – числовое значение физической величины в принятых единицах;  $U$  – единица физической величины.

Значение физической величины  $Q$ , найденное при измерении, называют действительным.

Принцип измерений – физическое явление или совокупность физических явлений, положенных в основу измерений. Например, измерение



массы тела при помощи взвешивания с использованием силы тяжести, пропорциональной массе, измерение температуры с использованием термоэлектрического эффекта.

Метод измерений – совокупность приемов использования принципов и средств измерений.

Средствами измерений являются используемые технические средства, имеющие нормированные метрологические свойства.

Существует различные виды измерений. Классификацию видов измерения проводят, исходя из характера зависимости измеряемой величины от времени, вида уравнения измерений, условий, определяющих точность результата измерений и способов выражения этих результатов.

- По характеру зависимости измеряемой величины от времени измерения выделяют статические и динамические измерения.

Статические – это измерения, при которых измеряемая величина остается постоянной во времени. Такими измерениями являются, например, измерения размеров изделия, величины постоянного давления, температуры и др [23].

Динамические – это измерения, в процессе которых измеряемая величина изменяется во времени, например, измерение давления и температуры при сжатии газа в цилиндре двигателя.

- По способу получения результатов, определяемому видом уравнения измерений, выделяют прямые, косвенные, совокупные и совместные измерения.

Прямые – это измерения, при которых искомое значение физической величины находят непосредственно из опытных данных. Прямые измерения можно выразить формулой:

$$Q = X, \quad (2.2)$$

где  $Q$  – искомое значение измеряемой величины ;

$X$  – значение, непосредственно получаемое из опытных данных.

[24].

Косвенные – это измерения, при которых значение величины определяют на основании известной зависимости между искомой величиной и величинами, значения которых находят прямыми измерениями. Таким образом, значение измеряемой величины вычисляют по формуле:

$$Q = F(x_1, x_2 \dots x_n), \quad (2.3)$$

где  $Q$  – искомое значение измеряемой величины ;

$F$  – известная функциональная зависимость;

$(x_1, x_2 \dots x_n)$  – значения величин, полученные прямыми измерениями.[25].

Совокупные – это такие измерения, при которых значения измеряемых величин определяют по результатам повторных измерений одной или нескольких одноименных величин при различных сочетаниях мер или этих величин. Значение искомой величины определяют решением системы уравнений, составляемых по результатам нескольких прямых измерений.

Совместные – это измерения, производимые одновременно двух или нескольких разноименных величин для нахождения функциональной зависимости между ними.

По условиям, определяющим точность результата, измерения делятся на три

класса.

1. Измерения максимальной возможной точности, достижимой при существующем уровне техники. В этот класс включены все высокоточные измерения и в первую очередь эталонные измерения, связанные с максимальной возможной точностью воспроизведения установленных единиц физических величин. Сюда относятся также измерения физических констант, прежде всего универсальных, например измерение абсолютного значения ускорения свободного падения.

2. Контрольно -поверочные измерения, погрешность которых с определенной вероятностью не должна превышать некоторого заданного значения. В этот класс включены измерения, выполняемые лабораториями государственного контроля (надзора) за соблюдением требований технических регламентов, а также состоянием измерительной техники и заводскими измерительными лабораториями. Эти измерения гарантируют погрешность результата с определенной вероятностью, не превышающей некоторого, заранее заданного значения.

3. Технические измерения, в которых погрешность результата определяется характеристиками средств измерений. Примерами технических измерений являются измерения, выполняемые в процессе производства на промышленных предприятиях, в сфере услуг и др.

В зависимости от способа выражения результатов измерений различают абсолютные и относительные измерения.

Абсолютными называют измерения, которые основаны на прямых измерениях одной или нескольких основных величин или на использовании значений физических констант.

Относительными называют измерения, при которых искомую величину сравнивают с одноименной величиной, играющей роль единицы или принятой за исходную.

В зависимости от способа определения значений искомых величин различают два основных метода измерений – метод непосредственной оценки и

Метод сравнения с мерой – метод измерения, при котором измеряемую величину сравнивают с величиной, воспроизводимой мерой. Существуют несколько разновидностей метода сравнения:

а) метод противопоставления, при котором измеряемая величина и величина, воспроизводимая мерой, одновременно воздействуют на прибор сравнения, позволяющий установить соотношение между этими величинами.

б) дифференциальный метод, при котором измеряемую величину сравнивают с

известной величиной, воспроизводимой мерой.

в) нулевой метод – также разновидность метода сравнения с мерой, при котором результирующий эффект воздействия величин на прибор сравнения доводят до нуля.

г) при методе совпадений разность между измеряемой величиной и величиной, воспроизводимой мерой, определяют, используя совпадения отметок шкал или периодических сигналов [26].

Приведенная погрешность — это значение, вычисляемое как отношение значения абсолютной погрешности к нормирующему значению. Нормирующее значение определяется следующим образом:

1) для средств измерений, для которых утверждено номинальное значение, это номинальное значение принимается за нормирующее значение;

2) для средств измерений, у которых нулевое значение располагается на краю шкалы измерения или вне шкалы, нормирующее значение принимается равным конечному значению из диапазона измерений. Исключением являются средства измерений с существенно неравномерной шкалой измерения;

3) для средств измерений, у которых нулевая отметка располагается внутри диапазона измерений, нормирующее значение принимается равным сумме конечных численных значений диапазона измерений;

4) для средств измерения (измерительных приборов), у которых шкала неравномерна, нормирующее значение принимается равным целой длине шкалы измерения или длине той ее части, которая соответствует диапазону измерения.

Абсолютная погрешность тогда выражается в единицах длины [27].

## 2.2 Калибровка датчика давления WIKA S – 10

Калибровка — это совокупность некоторых операций, определяющих соотношение между значениями величин, полученных при помощи данного измерительного прибора, и соответствующими значениям величин, установленных при помощи эталона. Калибровка проводится для того, чтобы определить действительные метрологические характеристики конкретного измерительного прибора. Обычно калибровке подвергаются

измерительные устройства, не требующие обязательного государственного метрологического надзора и контроля.

Для калибровки датчика давления использовался образцовый манометр, который был предоставлен Тюменским центром стандартизации метрологии и сертификации.



### *Калибровка*

#### 1. Операции калибровки:

- Проверка состояния ;
- Проверка работоспособности ;
- Определение погрешности.

#### 2. Средства калибровки:

- Манометр ТМ – 5, класс точности 1,5.

#### 3. При калибровке изделия были соблюдены следующие условия:

- Температура окружающей среды 20°C;
- Относительная влажность воздуха 70%; □ Атмосферное давление 762 мм. рт.ст.

#### 4. Ознакомление с техникой безопасности.

#### 5. Подготовка к калибровке

- Подготовлено образцовое и вспомогательное средство калибровки.



- Проверено наличие паспорта.

## 6. Проведение калибровки

### 6.1. Идентификации продукции.

- Проверена маркировка изделия;
- Проверена исправность всех органов управления ;
- Проверена целостность всех соединений ;
- Проверено на отсутствие механических повреждений.

### 6.2. Калибровка датчика давления [28].

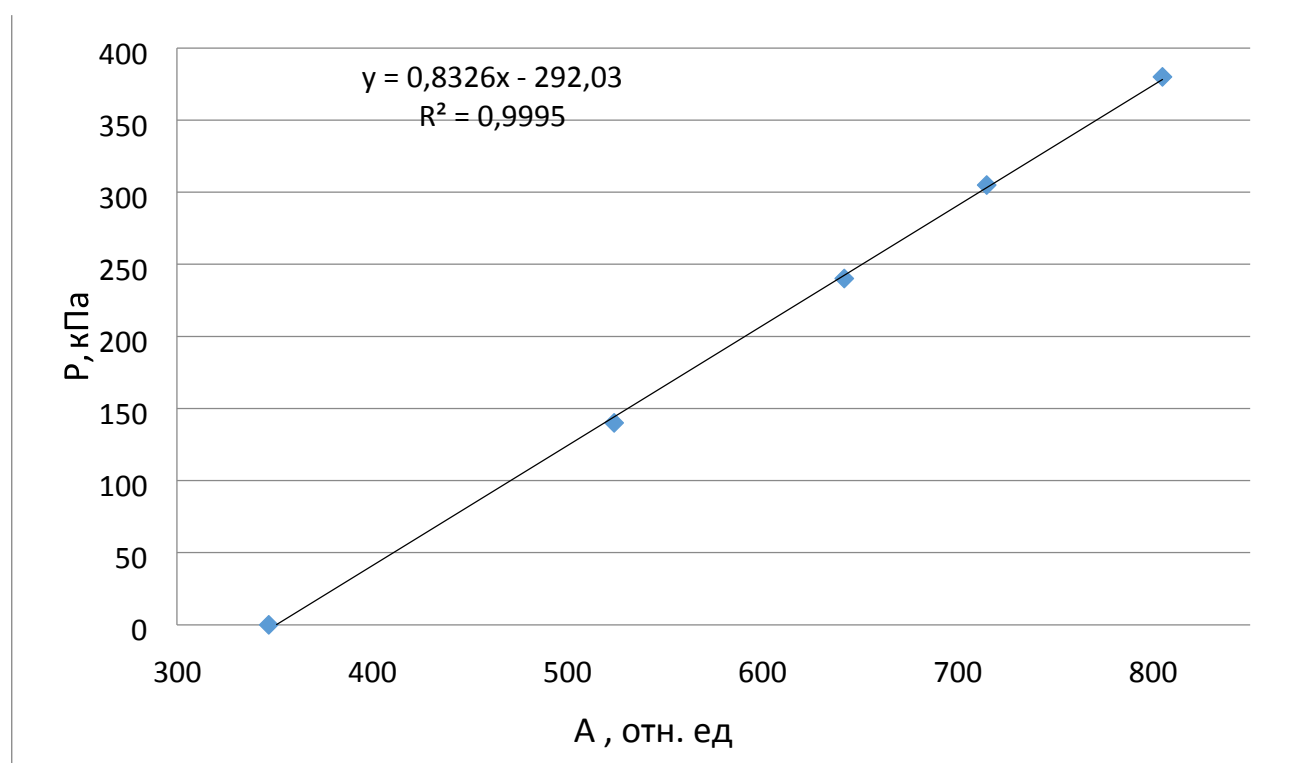


Рисунок 2.1 – Зависимость давления образцового манометра  $P$  от сигнала ССД  $A$ ,

$$P = 0,8326 \cdot A - 292,03 \quad (2.4)$$

где  $P$  – давление в кПа;

$A$  – сигнал с ССД в отн. ед.

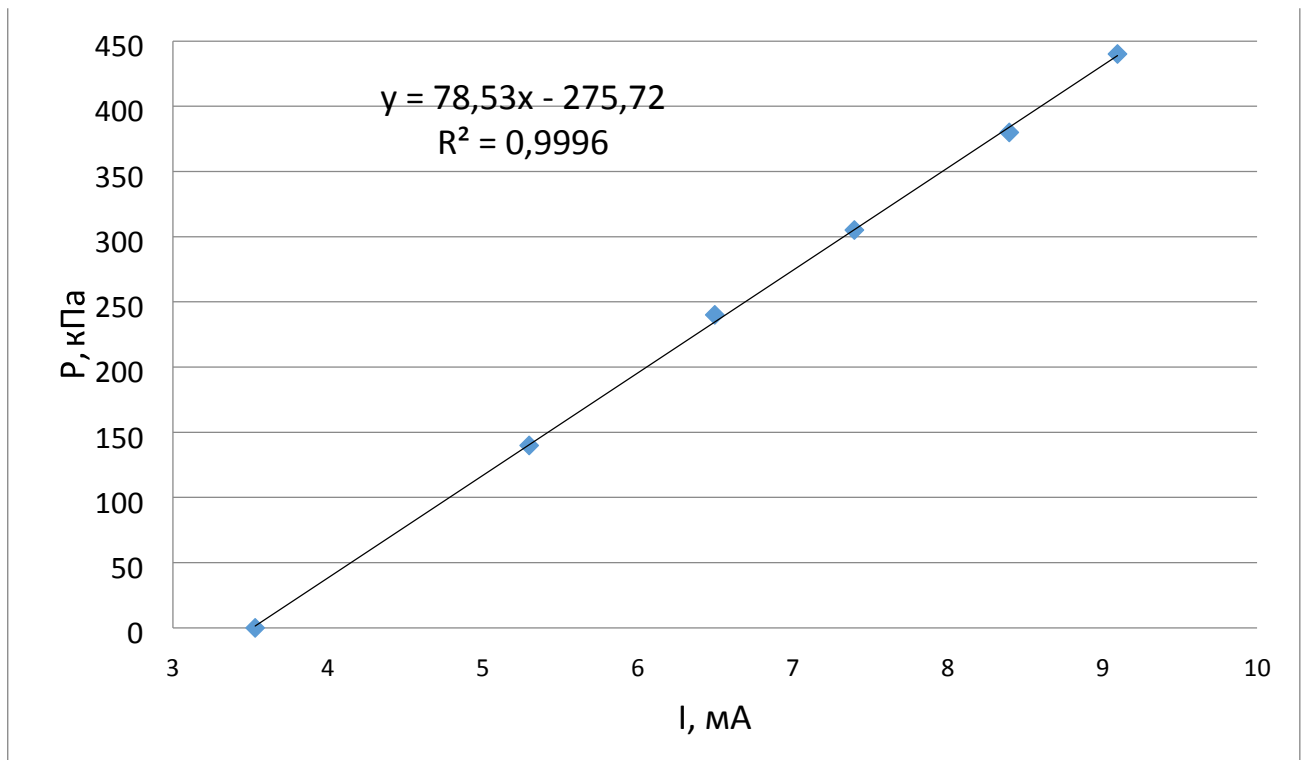


Рисунок 2.2 – Зависимость давления образцового манометра  $P$  от силы тока мультиметра  $I$ ,

$$P = 79 \cdot I - 275.7, \text{ где} \quad (2.5)$$

$P$  – давление в

кПа;  $I$  – сила тока

в мА.

Таблица 2.1

Результаты калибровки. Расчет абсолютной и приведенной погрешностей измерения давления с помощью мультиметра.

$P$ , кПа (обр)	$I$ , мА	$P$ , кПа (измеряемое)	$\Delta$	$\gamma$ , %
0	3,53	3	3	0,72
140	5,3	143	3	0,68
240	6,5	237	-3	0,50

305	7,4	309	4	0,89
380	8,4	388	8	1,80
440	9,1	443	3	0,73

Таблица

## 2.2

Результаты калибровки и расчета абсолютной и приведенной погрешностей

измерения давления с помощью ССД.

Р, кПа (обр)	А, отн. ед	Р, кПа (измеряемое)	$\Delta$	$\gamma$ , %
0	347	3	-3	0,70
140	524	144	4	0,97
240	642	242	2	0,57
305	715	303	-2	0,38
380	805	378	-2	0,40

По итогам расчета погрешностей, было выявлено, что приведенная погрешность для модуля автоматического измерения давления не превышает 1%, а для цифрового мультиметра 2%.

Для расчета  $\Delta$  абсолютной и  $\gamma$  приведенной погрешности использовались формулы:

$$\Delta = P_{\text{изм}} - P_{\text{обр}} ; \quad (2.3)$$

$$\gamma = \frac{|\Delta|}{P_{\text{обп}} \cdot \max} \cdot 100\%. \quad (2.4)$$

## ГЛАВА 3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

### 3.1 Блок- схема и принцип работы экспериментальной установки

На рис. 3.1 представлена блок-схема установки. Главная часть стенда – это термостатируемая газогидратная камера (реактор– кристаллизатор) с регулируемой системой подачи газа, а так же измерительная аппаратура по контролю за температурой и давлением. Установка рассчитана на давления порядка 1,6 МПа и температуры до минус 30<sup>0</sup>С. Основным элементом установки является реактор (б) высокого давления, где в контролируемых условиях либо образуются, либо диссоциируют газогидраты. Внешний контур изготовлен из плексигласа (ячейка), в который помещен цилиндрический конденсатор, измеряющий диэлектрические параметры газогидрата. Ячейка имеет форму цилиндра с объемом около 294 см<sup>3</sup> и герметизируется фланцевым соединением. Толщина её стенки составляет 12 мм, что даёт возможность работать при давлениях до 1,6 МПа. Цилиндрический конденсатор имеет объем около 88 см<sup>3</sup>. В него помещается реагент ( вода, нефть, водонефтяная эмульсия и т.п.) и закачивается газ ( пропан). Для образования гидратов в ячейке реактора необходимо поддерживать определённый диапазон температур и давлений. Для изменения и поддержания температуры используется термостат *KRIO -VT01(1)*. Давление поддерживается при помощи баллона и вентилей (2, 12а, 12б). Контроль давления осуществляется датчиком, который крепится к реактору на отдельном патрубке. Контроль температуры производится при помощи термистора

(5).

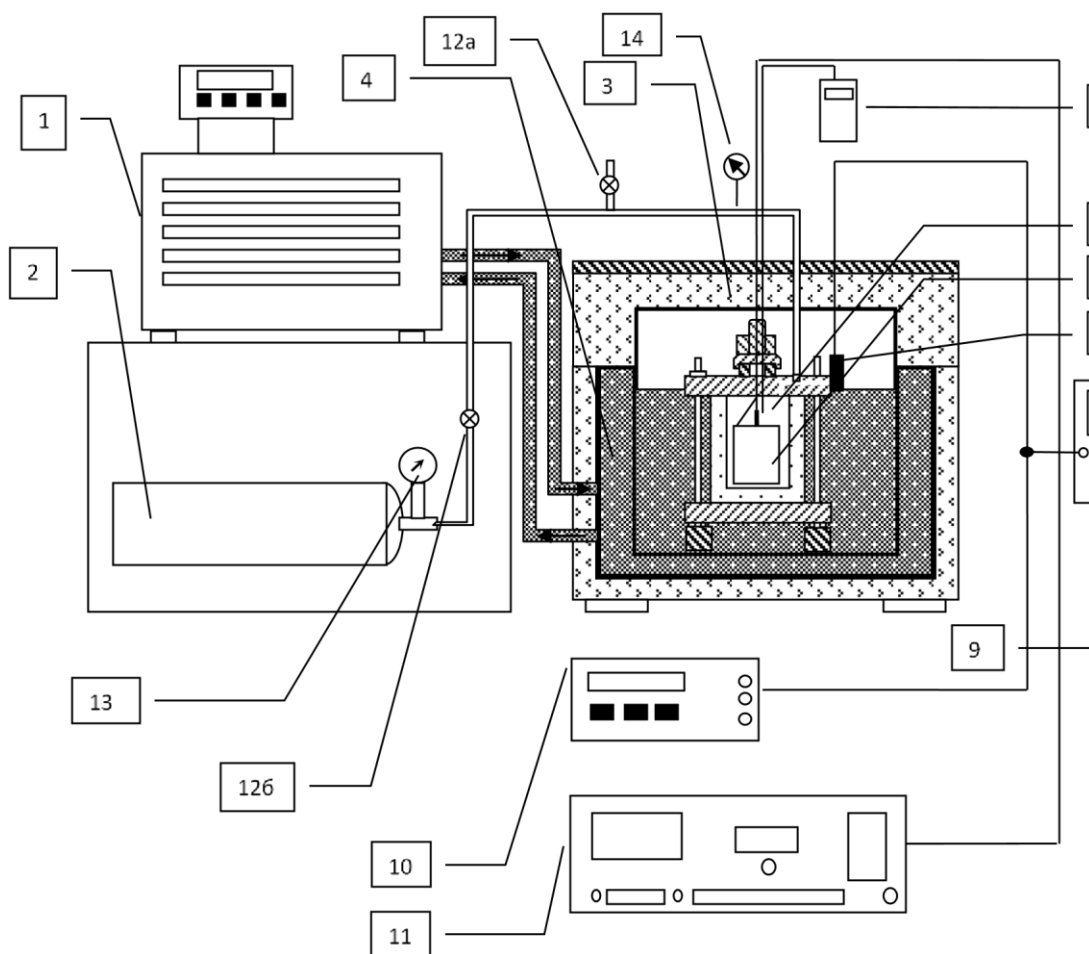


Рисунок 3.1 – Общая схема установки

*1 – термостат KRIO -VT-01, 2 – баллон с газом, 3 – крышка теплообменника  
4 – первый контур теплообменника, 5 – термистор, 6 – реактор,  
7 – цилиндрический конденсатор, 8 – датчик давления, 9 – мультиметр, 10  
– источник тока для датчика давления, 11 – куметр, 12a, 12б – игольчатые  
вентили для контроля давления, 13 – редуктор, 14 – образцовый манометр*

После проведения эксперимента газ из системы стравливается при помощи открытия крана 12а, который позволяет также плавно сбрасывать давление в реакторе, для проведения экспериментов по диссоциации.

О протекании процесса гидратообразования обычно судят по изменению массы гидратообразующего газа в объёме баллона. Изменение массы предположительно рассчитывается и контролируется с помощью

электронных весов. В виду условий протекания процесса, выбранных нами, невозможно взвешивание реактора, поэтому о начале образования гидрата судим по значительному падению давления.

### 3.2 Система сбора данных

При исследованиях на торфе использовалась автоматическая система замера давления, которая состоит из 2-х блоков автоматизации: блок стабилизированного источника питания и блока сбора данных.



Рисунок 3.2 – Фотография стабилизированного блока питания



3.2 – Фотография блока сбора данных

Для оцифровки и передачи сигнала датчика давления необходимо преобразовать токовый сигнал в напряжение такого уровня, который будет достаточным для проведения аналого цифрового преобразования.

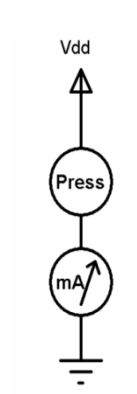


Рисунок 3.3– Схема включения датчика давления.

Датчик давления при рабочих давлениях от 1 до 4 атм. дает токовый сигнал до 10 мА, прямо пропорциональный величине давления.

Последовательное включение датчика давления в цепь с источником питания и амперметром (либо прибором, его заменяющим, рис. 3.3) накладывает ограничение на схему преобразования тока в напряжение. Сопротивление резистора, на котором проводится измерение падения напряжения при прохождении через него тока датчика, должно быть незначительным по сравнению с сопротивлением самого датчика, и не должно вносить серьезные искажения в измеряемый сигнал. С другой стороны, слишком малое сопротивление преобразователя ток-напряжение приведет к тому, что значения напряжения на нем будет сравнимо с тепловыми шумами и /или электромагнитными наводками. Поэтому в качестве преобразователя выбран резистор сопротивлением 4.3 Ом, что больше, чем сопротивление проводов и монтажа, но много меньше сопротивления датчика (сопротивление резистора составляет 0.1% от сопротивления датчика при давлении 4 атм.). При таком



сопротивлении резистора и протекающем через него токе 10 мА падение напряжения будет составлять 43 мВ.

Для оцифровки с помощью аналого-цифрового преобразователя падение напряжения на резисторе нужно усилить на такую величину, чтобы максимум напряжения достигал значения 4...5 В. Для этой цели используется инструментальный усилитель с дифференциальным каскадом на полевых транзисторах, имеющий высокое значение входного сопротивления ( $10^9$  Ом). Кроме того, для повышения точности измерений к аналого-цифровому преобразователю подключается источник опорного напряжения, формирующий уровень напряжения, соответствующий максимальному значению цифровой величины (255 для 8-разрядного АЦП, или 1023 для 10-разрядного АЦП). После преобразования полученное цифровое значение передается микроконтроллером по протоколу RS-485 в ПК для обработки компьютерной программой. Перевод результата аналого-цифрового преобразования в виде безразмерной цифровой величины в давление производится программой по заданному калибровочному уравнению.

#### *Предварительный усилитель.*

Падение напряжения на резисторе R1 прямо пропорционально току датчика давления, а, следовательно, и значению давления. Для используемого значения сопротивления  $R1 = 4.3$  Ом и максимального тока 10 мА падение напряжения составит 43 мВ. Однако для аналого-цифрового преобразования на встроенном в микроконтроллер модуле АЦП эта величина должна достигать 4...5 В. Используя инструментальный усилитель с дифференциальным входным каскадом, можно получить необходимый коэффициент усиления, при этом практически не внося искажений в цепь

датчика. Входное сопротивление инструментального усилителя определяется полевыми транзисторами с изолированным затвором во входном каскаде, и составляет более  $10^9$  Ом. При таком сопротивлении ток через входы усилителя будет ничтожно мал, и не будет вносить видимых изменений в измеряемый сигнал.

В качестве инструментального усилителя выбран высокоточный интегральный усилитель AD620. Входное сопротивление каждого входа составляет 10 ГОм при емкости 2 пФ, типичное значение входного тока 0.5 нА, что в  $10^8$  раз меньше тока, протекающего через датчик давления при атмосферном давлении. Шум по входу составляет  $e_{ni} = 9$  нВ, по выходу  $e_{no} = 72$  нВ. Коэффициент усиления изменяется в диапазоне 1...10000 подбором резистора в цепи обратной связи. Сопротивление резистора в Омах определяется по формуле  $R_G = 49400 \frac{G-1}{G}$ . В нашем случае оптимальным значением коэффициента усиления будет 100, так как входное падение напряжения с резистора R1, при максимальном токе равно 43 мВ, даст на выходе усилителя напряжение 4.3 В. Такое значение напряжения оправдано при использовании ИОН на стабилитроне на 4.3 В. Сопротивление цепи обратной связи усилителя равно 499 Ом.

#### *Генератор опорного напряжения.*

Для качественного преобразования усиленного напряжения модулем АЦП микроконтроллера необходимо стабильное и постоянное опорное напряжение. Напомним, что операция АЦП преобразует входное напряжение в цифровую форму. Диапазон входных напряжений определяется опорными напряжениями  $U_{ref-}$  и  $U_{ref+}$ . Входному напряжению, меньшему или равному  $U_{ref-}$ , соответствует цифровое значение 0, а напряжению,

большему или равному  $U_{ref+}$ , соответствует цифровое значение  $2^n - 1$ , где  $n$  – разрядность аналого-цифрового преобразователя (для 10битного АЦП максимальное значение равно 1023). В качестве опорного напряжения  $U_{ref-}$  обычно используется потенциал общего провода, равный 0 В. Опорным напряжением  $U_{ref+}$  может служить напряжение питания модуля АЦП, либо напряжение специализированного генератора. Напряжение питания микроконтроллера не подойдет в качестве опорного напряжения, так как схема может потреблять разный ток в зависимости от загрузки процессора и работы периферийных модулей, что скажется на значении питающего напряжения: изменение может составить десятки мВ. Кроме того, для питания схемы нужно напряжение +5 В, которое получают с помощью интегральных стабилизаторов типа 7805. Выходное напряжение таких стабилизаторов обычно равно 5.04...5.06 В и плохо контролируется. Поэтому было принято решение сделать отдельный источник опорного напряжения. Для этого напряжение со стабилитрона в классической схеме параметрического стабилизатора подается на неинвертирующий повторитель на операционном усилителе. Дифференциальный каскад на полевых транзисторах потребляет крайне малый ток, поэтому колебаний падения напряжения на стабилитроне при включении и выключении модуля АЦП наблюдаться не будет.

Фактически операционный усилитель выполняет в данной схеме роль усилителя тока.

Используя стабилитрон 1N4731, получим на выходе ИОН напряжение 4.3 В. По этой причине коэффициент усиления для инструментального усилителя выбирался равным 100. Для перевода стабилитрона в режим лавинного пробоя необходимо напряжение, большее чем напряжение

питания логической части схемы +5 В. Поэтому ИОН подключается к блоку питания операционных усилителей ±9 В. При таком напряжении балластный резистор для стабилитрона должен иметь сопротивление около 700 Ом.

В качестве операционного усилителя для неинвертирующего повторителя используется малошумящий интегральный операционный усилитель TL072. За счет крайне высокого входного сопротивления дифференциального каскада, равного  $10^{12}$  Ом, величина тока, протекающего через вход усилителя, пренебрежимо мала. Напряжение на выходе ИОН будет стабильным вне зависимости от тока, потребляемого входом опорного напряжения блока АЦП. Схема источника опорного напряжения представлена на рис.3.4.

#### *Микроконтроллерный блок.*

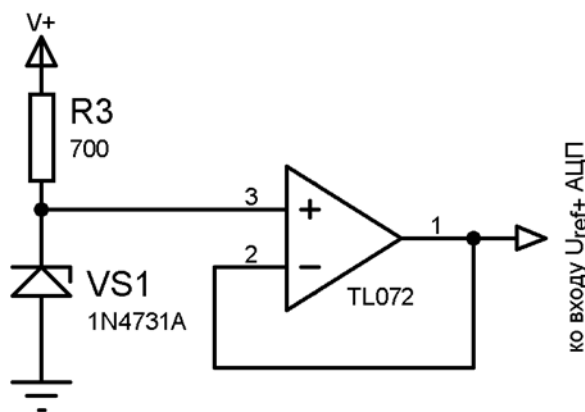


Рисунок 3.4 – Схема источника опорного напряжения.

Для упрощения конструкции ССД было решено использовать микроконтроллер со встроенным модулем АЦП. Во-первых, это упрощает схемотехнику устройства, а во-вторых, избавляет от необходимости программирования протокола управления и приема данных из отдельной специализированной микросхемы АЦП. Благодаря достаточному быстродействию, малой цене, простоте работы, наличию встроенного аппаратного модуля 10-битного

АЦП с настраиваемыми входами опорных напряжений  $U_{ref-}$  и  $U_{ref+}$ , и аппаратного модуля асинхронного приемо-передатчика USART, поддерживающего интерфейс RS-232, выбран микроконтроллер PIC16F876A. Схема микроконтроллерного блока изображена на рис. 3.5.

Частотоподающим элементом является кварцевый резонатор X1 с частотой резонанса 20 МГц. На элементах R4 и C1 собрана схема задержки запуска микроконтроллера, предназначенная для отсрочки запуска программы на интервал времени, необходимый для стабилизации частоты генератора микроконтроллера.

Схема совмещена с кнопкой аппаратного сброса Reset.

Элементы R5 и D2 образуют цепь индикации работы микроконтроллера: светодиод D2 горит при выполнении микроконтроллером операции аналогоцифрового преобразования и передаче данных в ПК, и погашен в режиме ожидания.

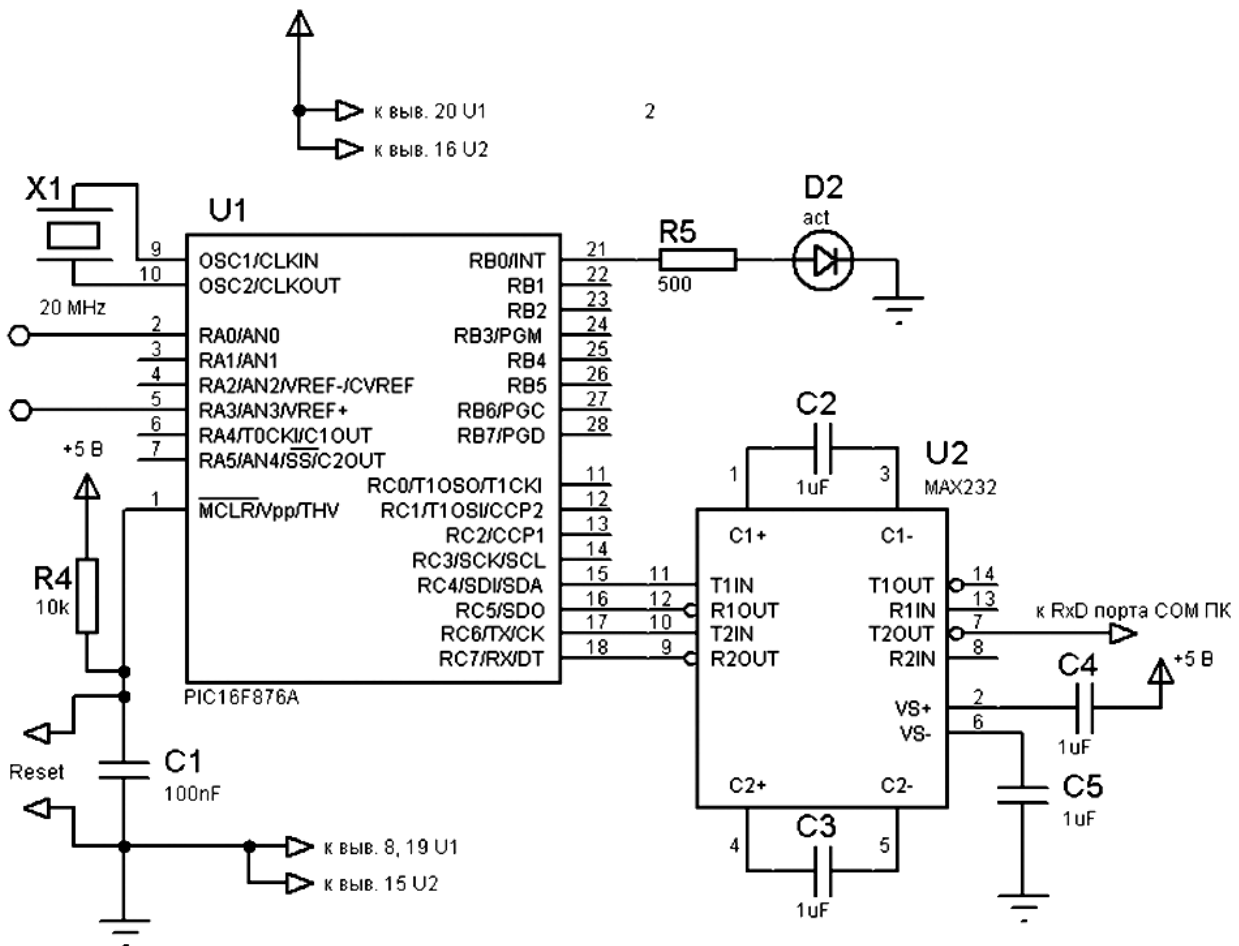


Рисунок 3.5 – Схема микроконтроллерного блока.

Длительность одного цикла программы составляет около 1 с, поэтому визуально можно наблюдать мигание светодиода с частотой  $\approx 1$  Гц.

Микросхема MAX232 совместно с конденсаторами C2 – C5 представляет собой преобразователь уровней для интерфейса RS-232. Микроконтроллер подает на вход T2IN микросхемы U2 цифровой сигнал, кодированный напряжениями 0...5 В, тогда как физическая реализация интерфейса RS-232 поддерживает кодировку напряжением – 15...+15 В. Встроенный в микросхему MAX232 преобразователь напряжения позволяет получить необходимые по протоколу значения напряжения на выводах T1OUT и T2OUT при питающем напряжении +5 В.

Программа микроконтроллера выполняется по алгоритму, представленному на рис. 3.6. После запуска и стабилизации тактовой частоты микроконтроллера,

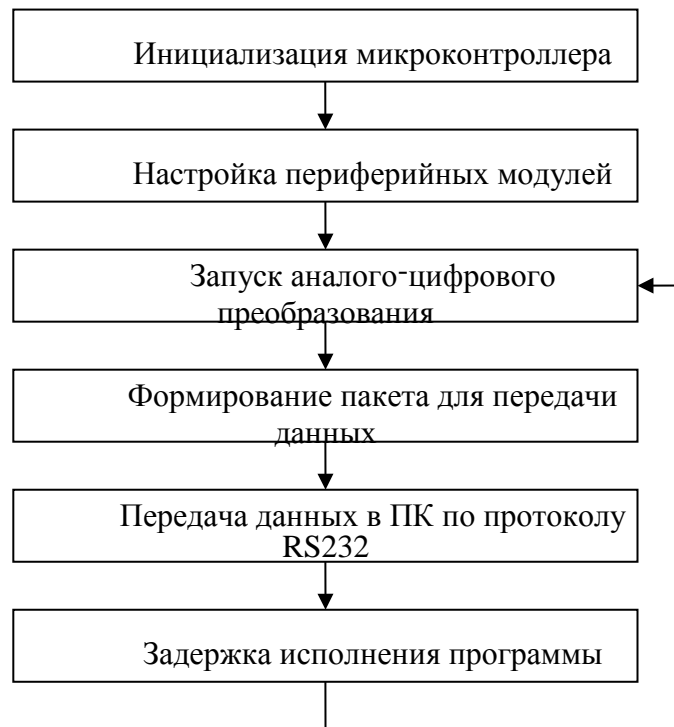


Рисунок 3.6 – Алгоритм программы микроконтроллера.

выполняются команды по настройке периферийных модулей: определение направления передачи данных через порты ввода/вывода, включение и настройка модуля АЦП, включение и настройка модуля USART. Затем модуль АЦП заряжает внутренний пробный конденсатор, и запускает процесс формирования цифровой величины. Полученное 10-битное число разделяется на 2 байта, к которым добавляются байты-маркеры начала пакета и окончания пакета данных. Сформированный четырехбайтный пакет данных передается в ПК по протоколу RS 232 модулем USART, настроенным на передачу на скорости 9600 бод. Затем программа выдерживает паузу в 0.8 сек и переходит к следующему аналого-цифровому преобразованию.

*Стабилизированный блок питания.*

Для питания схемы ССД необходимы стабилизированные напряжения с различными уровнями. Питание микроконтроллерного блока осуществляется напряжением + 5.04 В, полученным от интегрального стабилизатора 7805. Для получения двуполярного питания, необходимого для операционных усилителей, применяются парные интегральные стабилизаторы 7809 и 7909. С их помощью формируются напряжения +8.88 В и -8.89 В. Питание цепи датчика давления осуществляется от отдельного стабилизатора напряжения, построенного на интегральном стабилизаторе LM317, и настроенного на выходное напряжение

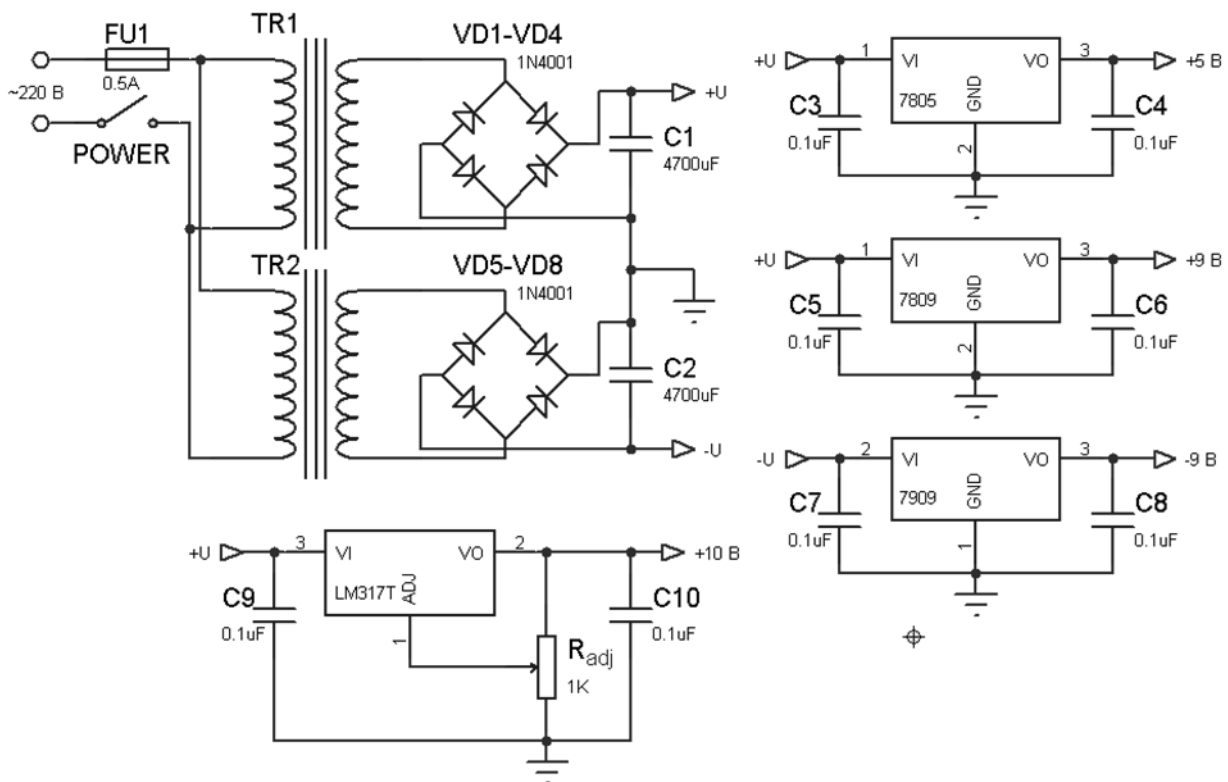


Рисунок 3.7 – Схема блока питания ССД.

10.00 В. Схема блока питания показана на рис. 3.7

### 3.3 Подготовка воды для эмульсии

Как известно на процесс роста газогидратообразования большое влияние оказывает предварительное состояние воды. В процессе подготовки используемой воды мы опирались на уже изученную теорию, предложенной Ю. Ф.



Макогоном (1974 г.) по изучению влияния особенностей подготовки воды к гидратообразованию, которые однозначно показали, что нуклеация значительно ускоряется, если используется вода, уже подвергавшаяся гидратообразованию, или талая вода. В экспериментах с водой, а так же с водонефтяной эмульсией, использовалась техническая вода подвергшаяся льдообразованию при температуре минус 12°C. Следует отметить, что при подготовке водонефтяной эмульсии процесс предварительного льдообразования происходил уже в смеси.

Плюсы предварительного льдообразования состоят в том, что в воде, подвергавшейся заморозке уже образуются зародыши газовых гидратов, по сравнению с водой, не испытавшей воздействия льдообразования или гидратообразования. Этот факт можно объяснить тем, что вода обладает своеобразной структурной памятью, и та кристаллическая структура, которая была до оттаивания (ледяная, гидратная), оставляет значительное количество своих останков в жидкой воде. Эти ассоциаты молекул воды, объединяясь в присутствии молекул газа, по-видимому, и образуют первичные ядра кристаллизации, вокруг которых при соответствующих термобарических условиях начинают формироваться элементы гидратной решетки.

Так же, с целью увеличить скорость процесса гидратообразования, в части проведённых экспериментов на поверхность реагента добавлялись поверхностно активные вещества (ПАВ). Так как газ практически нерастворим в воде, то необходимо вещество, ускоряющее процесс проникновения газа в воду. Отмечая, что молекулы ПАВ, внедряясь в раствор, служат зародышами клатратной структуры типа газогидратной, он допускает, что молекулы ПАВ, попадая в пустоты структуры воды

перестраивают её, стабилизируя вокруг себя структуру, подобную газогидратной, что позволяет молекулам газа с меньшими энергетическими затратами образовывать центры кристаллизации в объеме раствора. Таким образом, молекулы газа, попадая в водный раствор, оказываются уже среди готовых участков сформировавшейся клатратной структуры, с чем и связано, вероятно, значительное повышение растворимости газов в разбавленных водных растворах с поверхностно активными веществами.

### 3.4 Подготовка водонефтяной эмульсии

Для приготовления эмульсии использовались нефти Урненского месторождения. Для перемешивания смеси использовался миксер с частой вращения лопасти 13000 оборотов в минуту.

Приготовление эмульсии начиналось с того, что в определенный объём нефти (50 мл.) постепенно добавлялась вода до нужного количества (обычно по 10 мл). Взбивание осуществлялось в течение 6-8 минут после каждого добавления воды. После небольшого перерыва в 15 минут для остывания двигателя миксера, цикл повторялся. Для получения стабильной эмульсии необходимо было повторять взбивание несколько раз и, следовательно, полная протяженность чистого времени взбивания составляла 90-120 минут. Получившаяся эмульсия имела однородную, более вязкую, чем нефть, консистенцию и более светлый цвет.

Для предотвращения разделения эмульсии при изменении термобарических условий, приготовленная эмульсия выдерживалась в холодильной камере сутки при температуре минус 10°C. Затем помещалась в реактор, так же охлажденный до температуры минус 10°C.

### 3.5 Подготовка ингибиторов

Ингибиторы – вещества, предотвращающие образование гидратов углеводородных газов при их добыче, транспорте и подземном хранении, а также в процессах первичной обработки нефти газа. Введение ингибиторов гидратообразования в поток влажного газа изменяет энергию взаимодействия между молекулами воды. Вследствие этого снижается давление паров воды над её поверхностью, что приводит к уменьшению равновесной температуры гидратообразования. Воздействуя непосредственно на отложения гидратов, ингибиторы гидратообразования также снижают давление паров воды над ними и вызывают постепенное разложение гидратов.

Количество ингибитора составило 2,3 % от объема всей водонефтяной эмульсии. Добавление осуществлялось два раза в процессе взбивания.

### 3.6 Проведение эксперимента

1. Готовим реагент (для каждого эксперимента своя методика приготовления). Помещаем его в цилиндрический конденсатор (объем реагента – 2/3 объема конденсатора). Герметизируем реактор фланцевым соединением и помещаем его в теплообменник.
2. Охлаждаем реактор с реагентом без газа до отрицательных температур, температура термостата минус 10 °С.
3. Повышаем температуру в реакторе до небольших положительных температур, выставляя температуру на термостате минус 2°С.

4. Закачиваем газ до давления  $P = 4$  атм. — это начало первого цикла.
5. Измеряем как функции времени 4 параметра:  $P(t)$ ,  $T(t)$ . Измерения по пункту 5 делятся не менее 5 часов для первого цикла.
6. Оставляем установку на ночь с включенным термостатом.
7. Утром на следующий день измеряем равновесные точки  $P_p$  и  $T_p$ .
8. Закачиваем газ для следующего цикла и повторяем эксперимент, начиная с 4 пункта до 7 включительно. Для последующих после первого циклов время измерения можно уменьшить до 3 часов.
9. Продолжаем эксперимент до тех пор, пока вся вода не перейдет в газогидрат, т.е. когда давление меняться не будет со временем после подкачки газа.
10. Уменьшаем температуру до отрицательных, выставляя температуру термостата до минус  $15^{\circ}\text{C}$ , замораживаем реагент с газогидратом.
11. При исследовании диссоциации газогидрата медленно снижаем давления газа до давления ниже равновесного и закрываем кран спуска газа. Снимаем зависимости подобно пункту 5.
12. После окончания эксперимента, который длится несколько дней, выпускаем весь газ из реактора с помощью крана спуска.
13. Извлекаем из реактора конденсатор с газогидратом, фотографируем или снимаем видео газогидрата.

Перед подачей газа система остужалась до наступления отрицательной температуры в реакторе в диапазоне от минус 10°C до минус 2°C. Затем температура в реакторе стабилизировалась, а образец насыщался газом, при давлении, выше давления насыщения при данной температуре. Кроме того, процесс гидратообразования контролировался визуально через прозрачные стенки реактора. Таким образом, стабильность протекания процесса гидратообразования обеспечивалась поддержанием в реакторе определенных термобарических условий. В частности, в наших экспериментах температура устанавливалась постоянной, а давление циклически подкачивалось до постоянного максимального значения.

О протекании процесса гидратообразования обычно судят по изменению массы гидратообразующего газа в объеме баллона. Изменение массы предположительно рассчитывается и контролируется с помощью электронных весов. В виду условий протекания процесса, выбранных нами, невозможно взвешивание реактора, поэтому о начале образования гидрата судим по значительному падению давления.

Эксперимент повторялся дважды: на водонефтяной эмульсии без добавления ингибиторов, с добавлением СВ – 102.

Смачиватель представляет собой водный раствор поверхностно-активного вещества СВ – 102. Массовая доля смачивателя в растворе составляет порядка 50%, изопропилового спирта – 26%, воды – 22%. Прочих примесей в растворе смачивателя СВ – 102 содержится не более 2%.

Внешне вещество представляет собой маслянистую жидкость желтоватого цвета. Продукт обладает очень высокой смачивающей

способностью, а в процессе своего действия смачиватель СВ – 102 качественно снижает поверхностное натяжение воды. Благодаря этому свойству вещество сегодня активно используется для тушения гидрофобных горючих материалов.

### 3.7 Методика обработки результатов измерения с помощью кривых релаксации

Результатом экспериментальных измерений Р - Т методом являются кривые изменения давления от времени. Рассмотрим каждый цикл в отдельности.

Очевидно, что падение давления связано с двумя процессами: растворением газа в нефти и ростом газового гидрата. Функциональная зависимость падения давления в реакторе при росте газогидрата в водонефтяной эмульсии, в случае независимости друг от друга жидкой и твёрдой фаз, выглядит следующим образом:

$$P(t) = P_1(t) + P_2(t), \quad (3.1)$$

где  $P_1(t)$  – слагаемое, характеризующее изменение давления за счет роста газогидрата из водной фазы;  $P_2(t)$  – слагаемое, характеризующее изменение давления за счет растворения газа в воде.

$$P_1(t) = \varphi \cdot P_{В}(t), \quad (3.2)$$

$$P_2(t) = (1 - \varphi) \cdot P_{Н}(t), \quad (3.3)$$

где  $\varphi$  – объемное содержание воды в водонефтяной эмульсии. (в долях единицы);  $P_v(t)$  – изменение давления при газогидратообразовании в воде;  $P_n(t)$  – изменение давления при растворении газа в воде.

$P_v$  и  $P_n$  являются функцией времени и находятся в ходе проведения эксперимента.

Проводя эксперимент по газогидратообразованию на воде, нами были получены циклические кривые падения давления. Функциональная зависимость,

описывающая падение в каждом цикле, будет иметь следующий вид:

$$P_v(t) = P_{\text{нас}^B} + (P_{\text{max}} - P_{\text{нас}^B}) \exp(-t/\tau_B), \quad (3.4)$$

где  $P_{\text{нас}^B}$  – давление насыщения (равновесия) для воды ;

$P_{\text{max}}$  – максимальное давление в цикле;  $\tau_B$  – время релаксации, за

которое давление упадет в  $e$  раз, характеризующее

скорость газогидратообразования.

Видно, что при подстановке начальных и конечных условий, выполняются следующие равенства:

$$\text{при } t=0, P_v(t) = P_{\text{max}};$$

$$(3.5) \text{ при } t=\infty, P_v(t) =$$

$$P_{\text{нас}}$$

Тогда, из уравнения (3.4) получим:

$$\exp(-t/\tau_B) = \frac{(P_{\text{max}} - P_{\text{нас}}) - (P_{\text{нас}} - P_{\text{нас}}) \exp(-t/\tau_B)}{(P_{\text{max}} - P_{\text{нас}})}, \quad (3.6)$$

где  $P_i(t)$  – давление, соответствующее данному моменту времени  $t$ .

Получив график в координатах  $\exp(-t/\tau_6)$  от  $t$ , построим экспоненциальную линию тренда и определим время релаксации  $\tau_6$ .

Аналогичной функциональной зависимостью описывается процесс растворения газа в водонефтяной эмульсии:

$$P_э(t) = P_{нас^э} + (P_{max} - P_{нас^э}) \exp(-t/\tau_э) \quad (3.7)$$

Таким же способом вычисляем время релаксации  $\tau_n$ :

$$\exp(-t/\tau_n) = \left( \frac{P_{max}^i(t) - P_{P^энас^энас}}{P_{max}^i(t) - P_{P^энас^энас}} \right) \quad (3.8)$$

Подставляя полученные значения в уравнение (3.7) получим расчетную кривую  $P(t)$ , характеризующую падение давления при газогидратообразовании в нефти, предполагая, что процессы растворения газа в водонефтяной эмульсии и в воде происходят независимо друг от друга.

Таким образом, определяя из релаксационных кривых времена релаксации для воды  $\tau_6$ , можно определить расчетное время релаксации для нефти  $\tau_n$  и сравнить его с временем релаксации, полученным непосредственно из эксперимента. Полученные результаты скорости релаксации и обратной ей величины – скорости роста гидратообразования в объемной воде и в нефти.

### 3.8 Методика определения коэффициента гидратности



Одним из важных параметров, характеризующий гидратосодержащую среду является коэффициент гидратности, определяющий долю влаги, перешедшей в гидрат.

Используя полученные опытные данные Р–Т параметров можно рассчитать поглощение газа по уравнению состояния реального газа с учетом сжимаемости газов и растворимости ( Истомин, 1999):

$$(3.9) \quad m_G = \frac{P_i \cdot V \cdot M}{R \cdot T_i \cdot z}, \quad (\Gamma)_{R \cdot T_i \cdot z},$$

где  $P_i$  – давление на момент времени  $\tau_i$ , Мпа;

$V$  – приведенный объем барокамеры, см<sup>3</sup>;

$M$  – молярная масса пропана, г/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная Н·м/(К·моль);

$T_i$  – температура на момент времени  $\tau_i$ , К;  $z$  –

сжимаемость газа при данных условиях.

Из уравнения (3.1) можно определить массу идеального газа, перешедшую в гидрат:

$$\Delta m_{G-H} = \Delta \frac{P V M}{R T}, \quad (3.10)$$

где  $\Delta P$  – степень пресыщения, Па;

$V$  – объём занятый газом, м<sup>3</sup>;

$M$  – молярная масса;

$M_{np} = 44 \cdot 10^{-3}$  кг/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Н·м/(К·моль);  $T$

– температура, на момент времени, К.

Количество газа, пошедшее на гидратообразование/разложение (Q) рассчитывалось по следующей формуле:

$$Q = (m_{нач} - m_i + 1) / M, \text{ моль,} \quad (3.11)$$

где  $m_{нач}$  - начальная масса газа;  $m_{i+1}$  - масса газа в следующий момент времени (при гидратообразовании общая масса газа в объеме уменьшается, в случае разложения гидрата - увеличивается, тогда слагаемые в формуле меняются местами).

Разница массы газа в начале и конце образования или разложения гидрата ( $\Delta m_G$ ) позволяет рассчитать массу гидрата ( $m_H$ ) и массу воды ( $m_{W(H)}$ ), пошедшей на его образование:

$$m_{w(H)} = \Delta m_G \cdot 2,32, \text{ (г) - для пропана.}$$

Коэффициенты 3,32 и 2,32 рассчитывались, исходя из химической формулы гидрата пропана –  $C_3H_8$ .

По полученным данным был рассчитан коэффициент гидратности ( $K_H$ ) - доля воды, перешедшей в гидрат, от общего количества воды в образце.

$$K_H = \frac{m_{WH}}{m_W}, \quad (3.13)$$

где  $m_{WH}$  – масса воды перешедшая в гидрат, кг.

## ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

### 4.1. Исследования процессов газогидратообразования в объемной воде

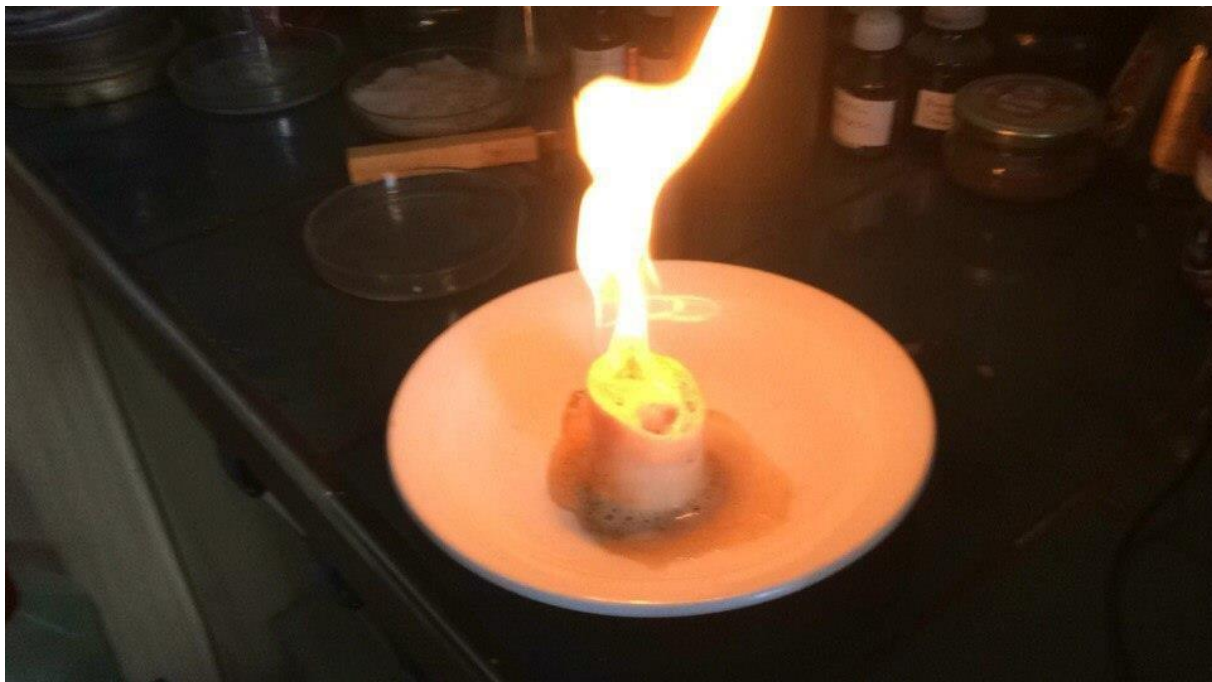


Рисунок 4.1 – Горение газогидрата.

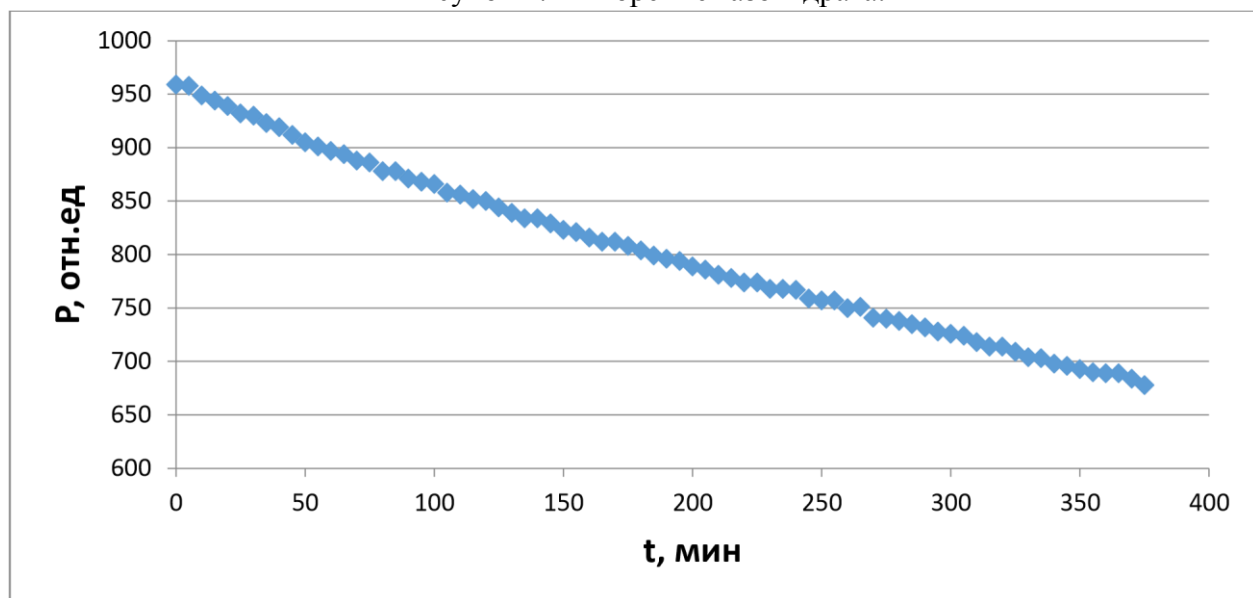


Рисунок 4.2 – Зависимость давления газа в реакторе от времени для 2 цикла,

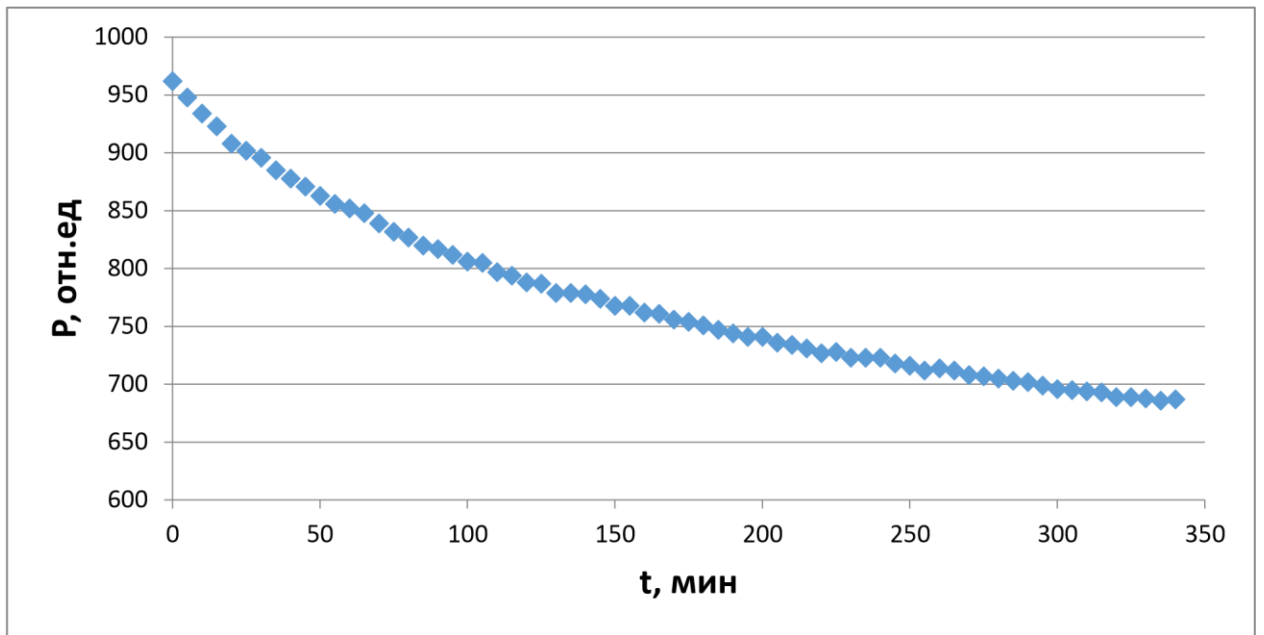


Рисунок 4.3 – Зависимость давления газа в реакторе от времени для 3 цикла,

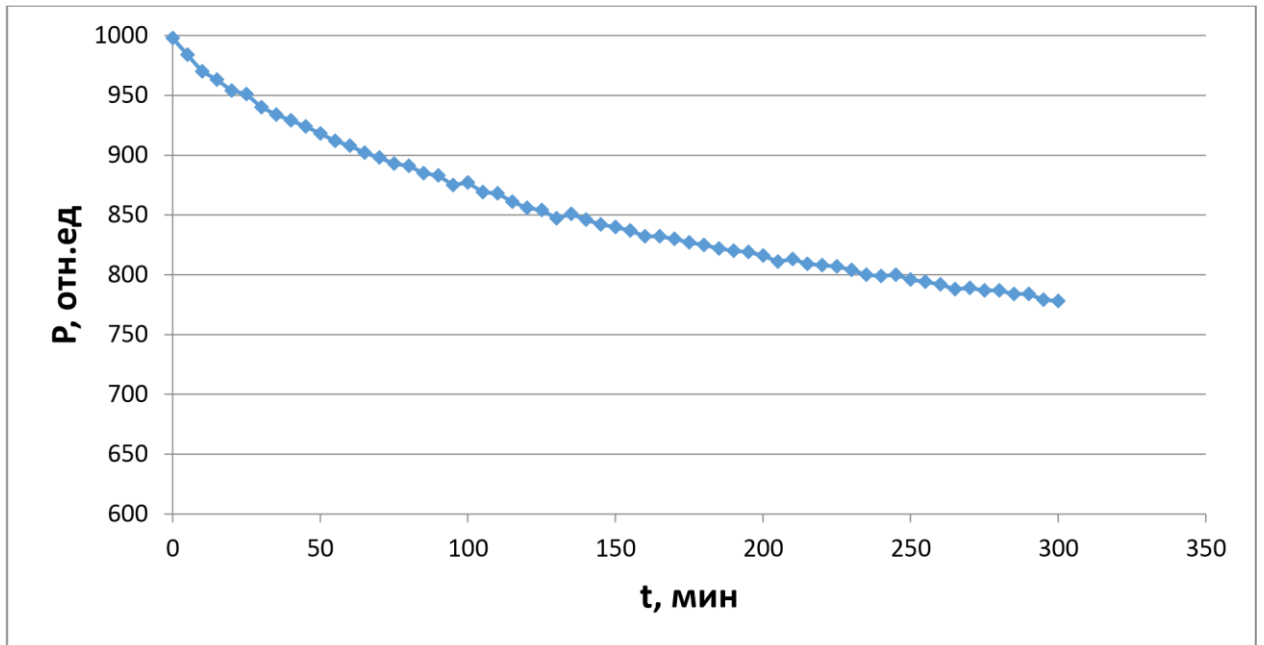


Рисунок 4.4 – Зависимость давления газа в реакторе от времени для 4 цикла.

Таблица 4.1

Результаты расчета кинетического коэффициента скорости роста газогидрата в объемной воде.

$\beta$ , мин <sup>-1</sup>	№ Цикла
0,0028	2
0,0055	3
0,0042	4

Аппроксимируя эту зависимость экспонентой, можно найти  $\beta$  – величину, обратную времени релаксации-кинетический коэффициент роста газогидрата для каждого цикла.



Рисунок 4.5 – Зависимость кинетического коэффициента роста газогидрата  $\beta$  от номера цикла для объемной воды.

#### 4.2 Исследования процессов газогидратообразования в водном растворе в присутствии ингибитора СВ – 102.

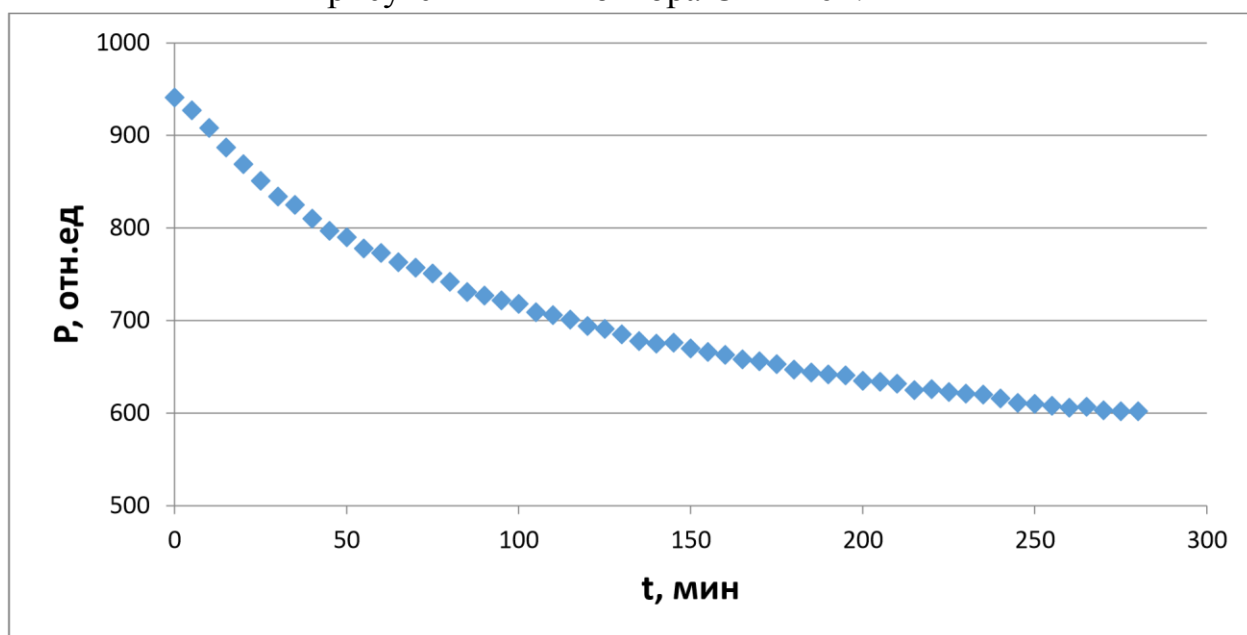


Рисунок 4.6 – Зависимость давления газа в реакторе от времени для 2 цикла,

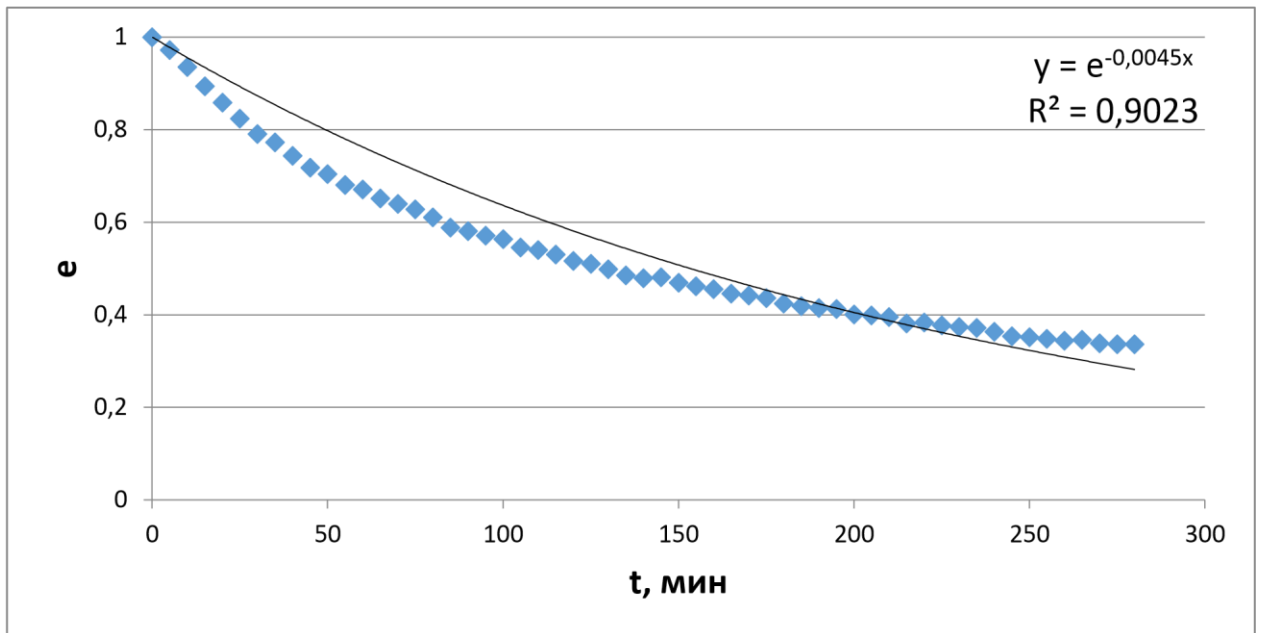


Рисунок 4.7 – Скорость релаксации в зависимости от приведенного давления газа от времени для 2 цикла,

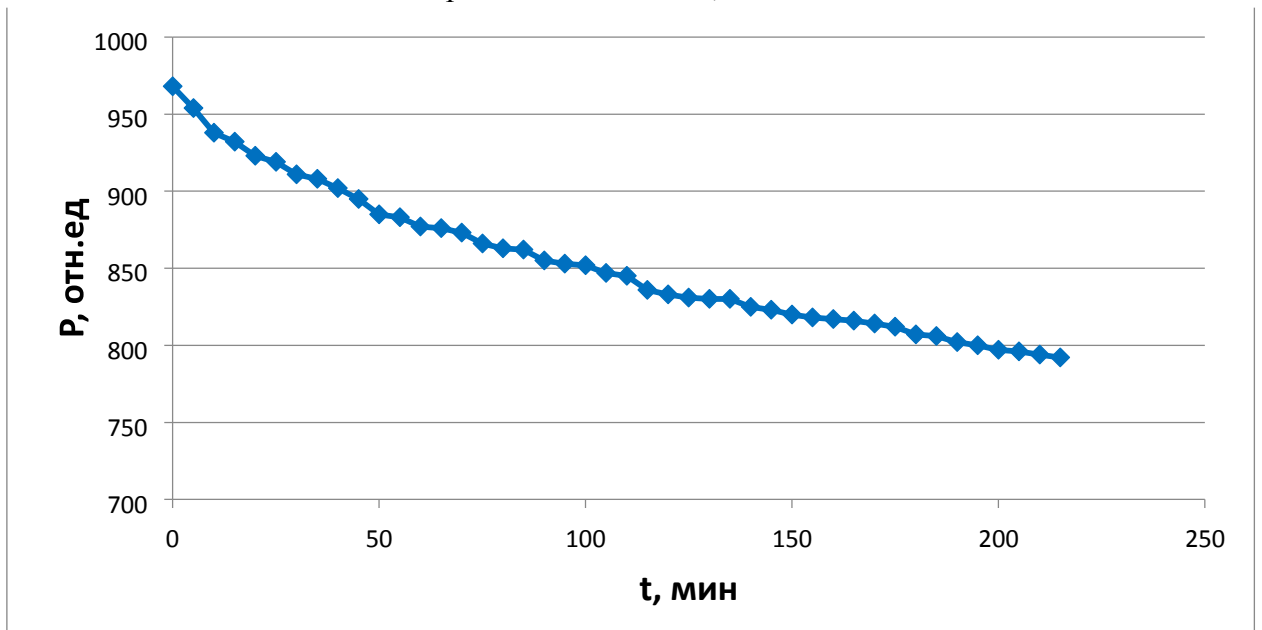


Рисунок 4.8 – Зависимость давления газа в реакторе от времени для 3 цикла,

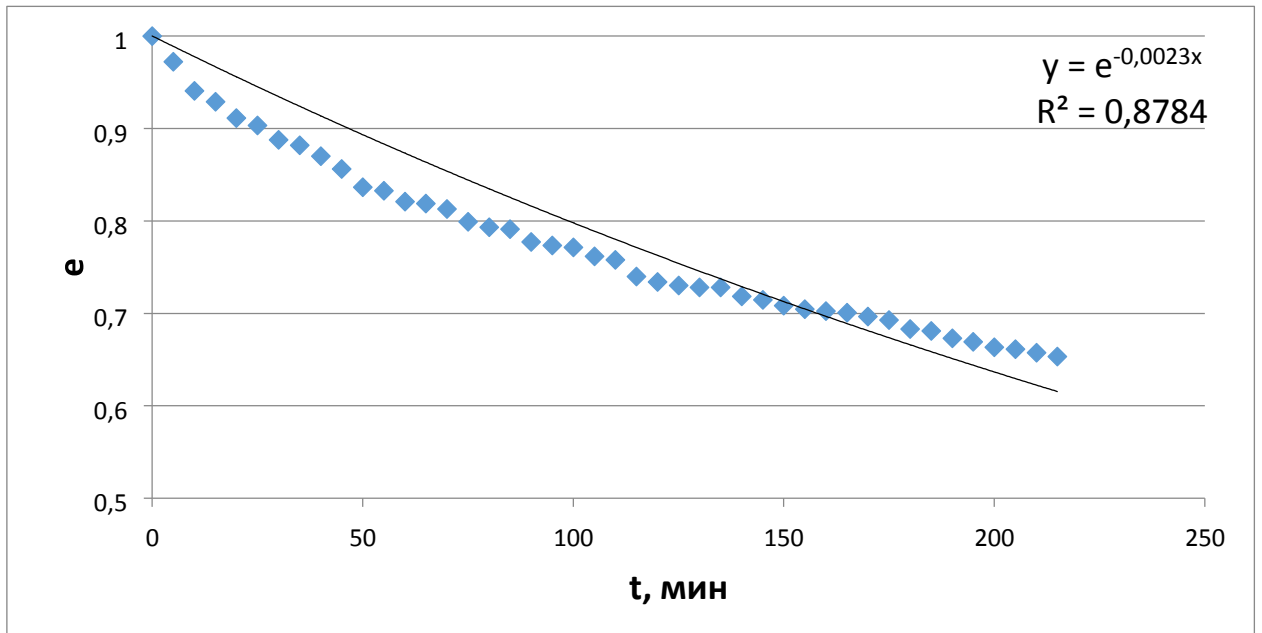


Рисунок 4.9 – Скорость релаксации в зависимости от приведенного давления газа от времени для 3 цикла,

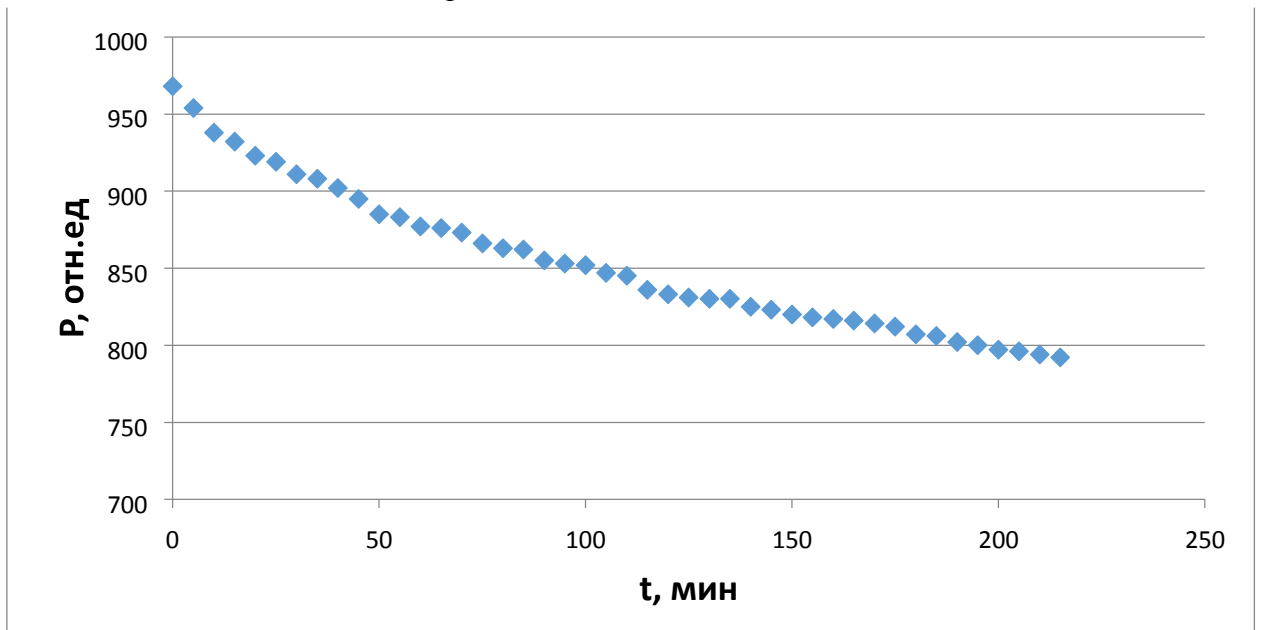


Рисунок 4.10 – Зависимость давления газа в реакторе от времени для 4 цикла,

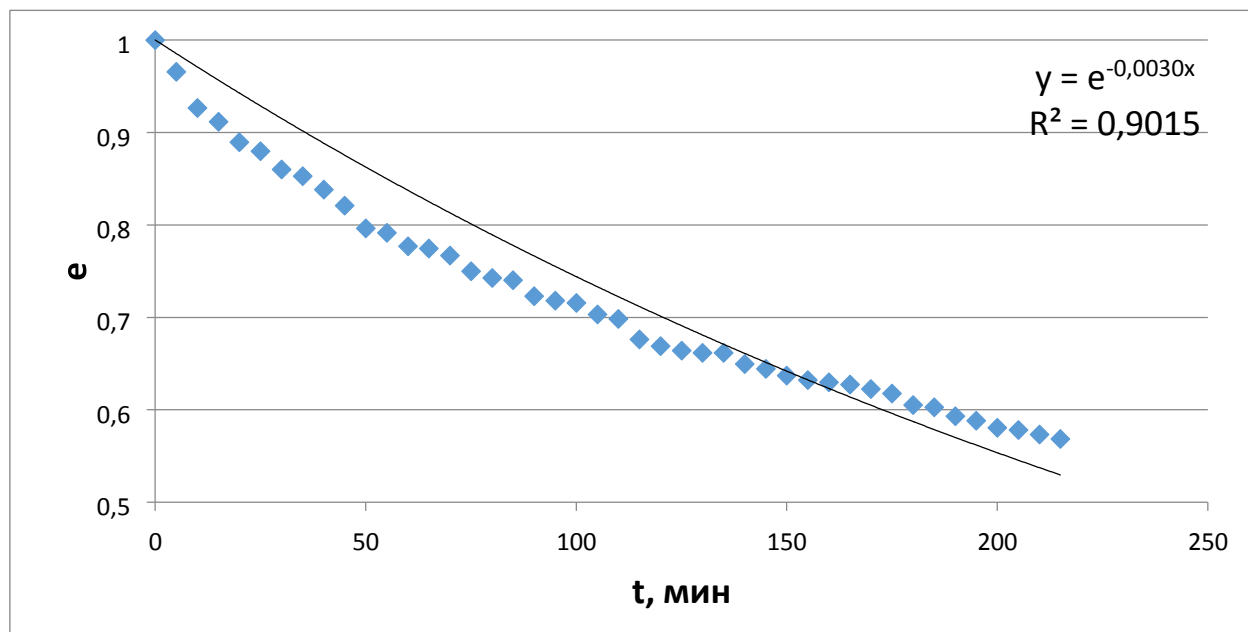


Рисунок 4.11 – Скорость релаксации в зависимости от приведенного давления газа от времени для 4 цикла.

Таблица 4.2

Результаты расчета кинетического коэффициента скорости гидратообразования в водном растворе в присутствии ингибитора СВ –102.

$\beta$ , мин <sup>-1</sup>	№ Цикла
0,0045	2
0,0023	3
0,0030	4

Аппроксимируя эту зависимость экспонентой, можно найти  $\beta$  величину, обратную времени релаксации-кинетический коэффициент роста газогидрата для каждого цикла.



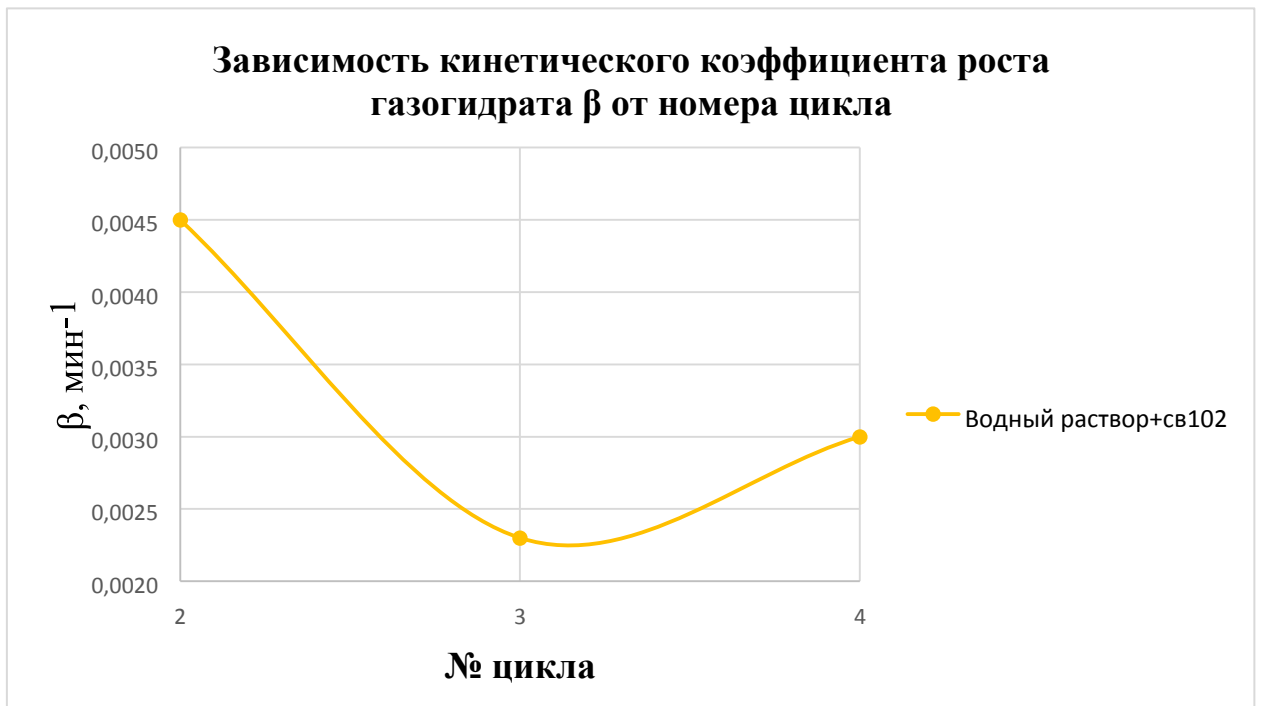


Рисунок 4.12 – Зависимость кинетического коэффициента роста газогидрата  $\beta$  от номера цикла.

#### 4.3 Исследования процессов газогидратообразования в водном растворе в присутствии ингибитора натриевого сульфанола.

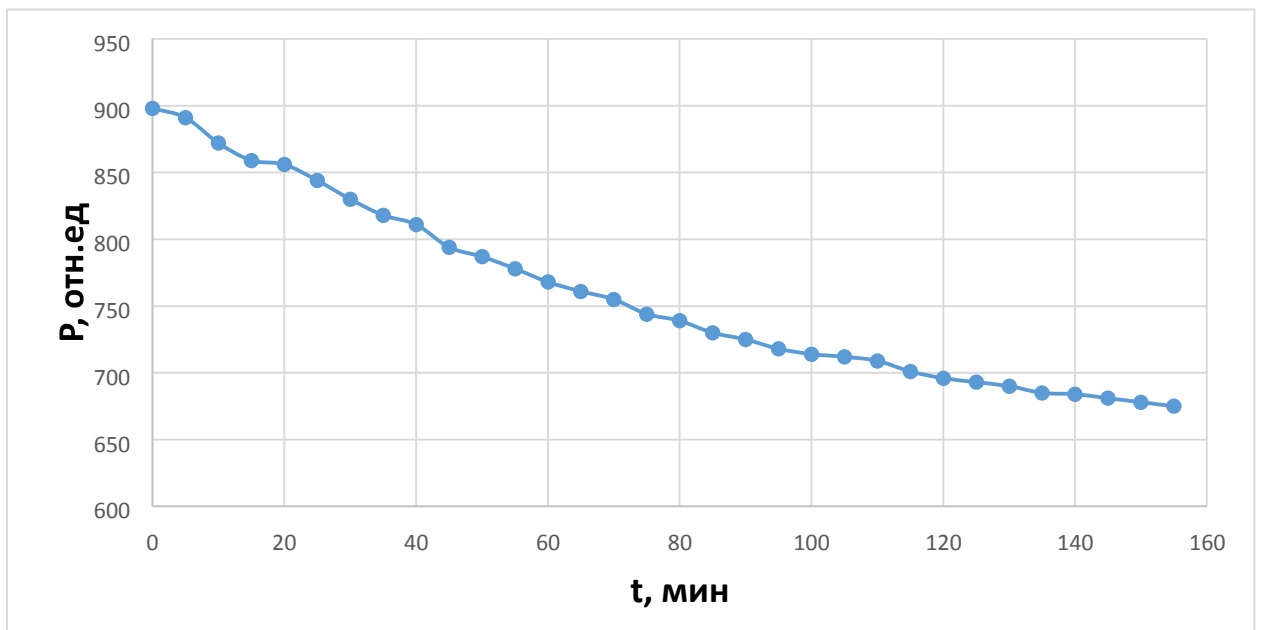


Рисунок 4.13 – Зависимость давления газа в реакторе от времени для 2 цикла,

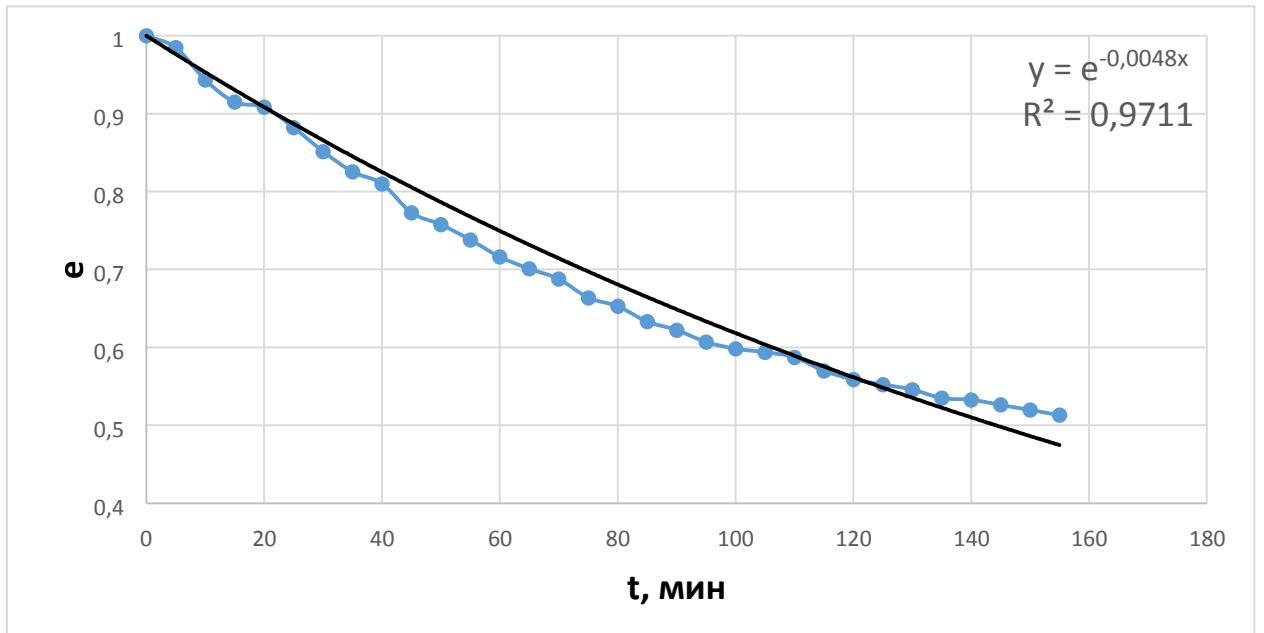


Рисунок 4.14 – Скорость релаксации в зависимости от приведенного давления газа от времени для 2 цикла,

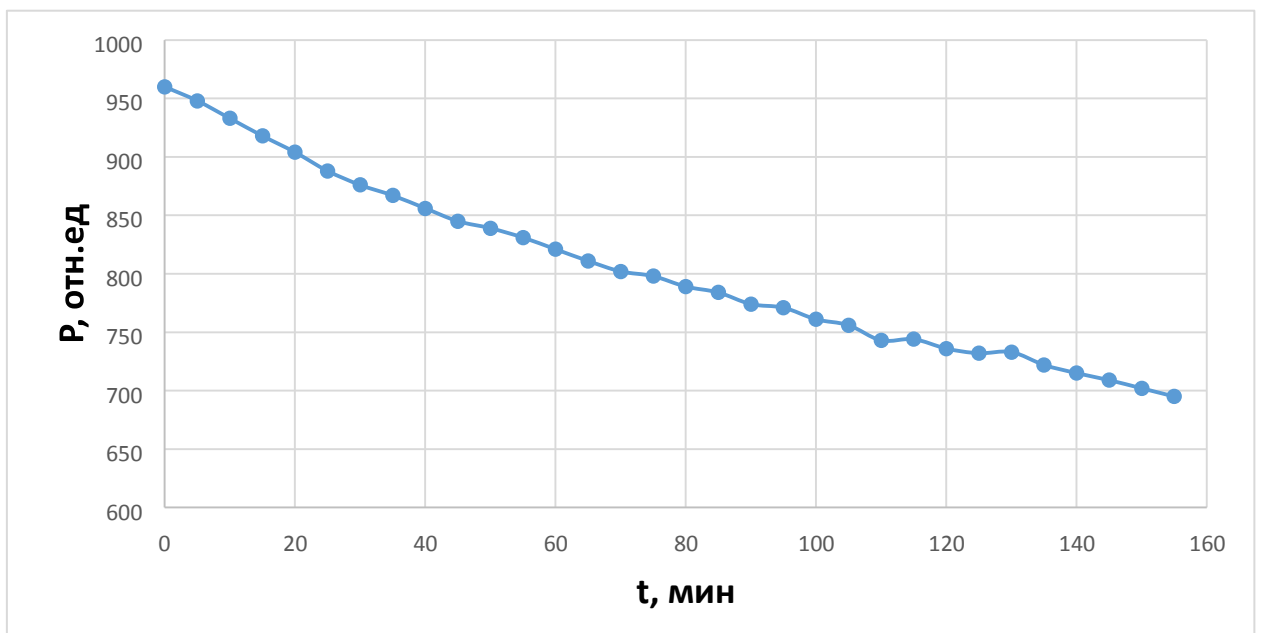


Рисунок 4.15 – Зависимость давления газа в реакторе от времени для 3 цикла,

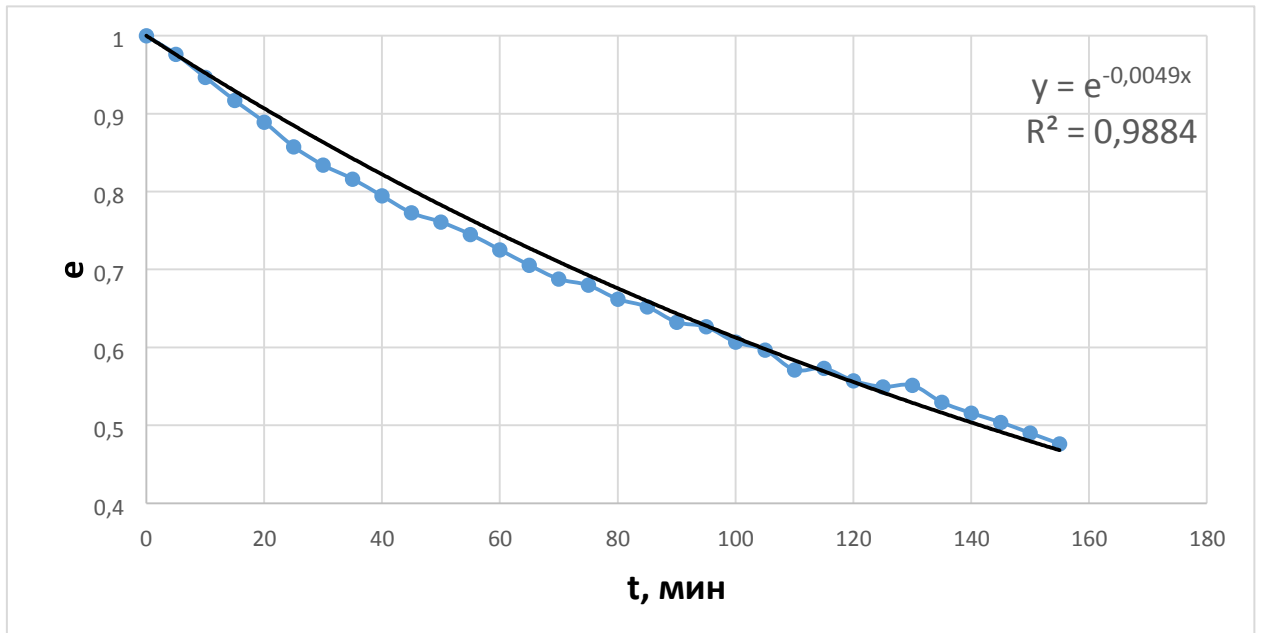


Рисунок 4.16 – Скорость релаксации в зависимости от приведенного давления газа от времени для 3 цикла,

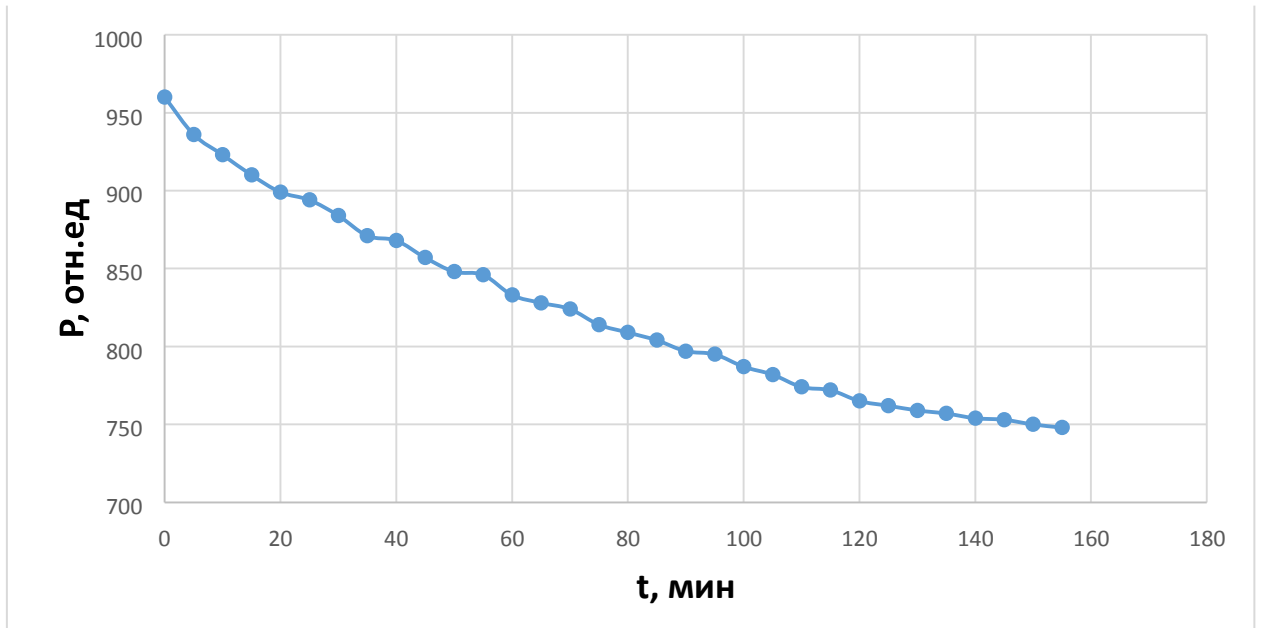


Рисунок 4.17 – Зависимость давления газа в реакторе от времени для 4 цикла,

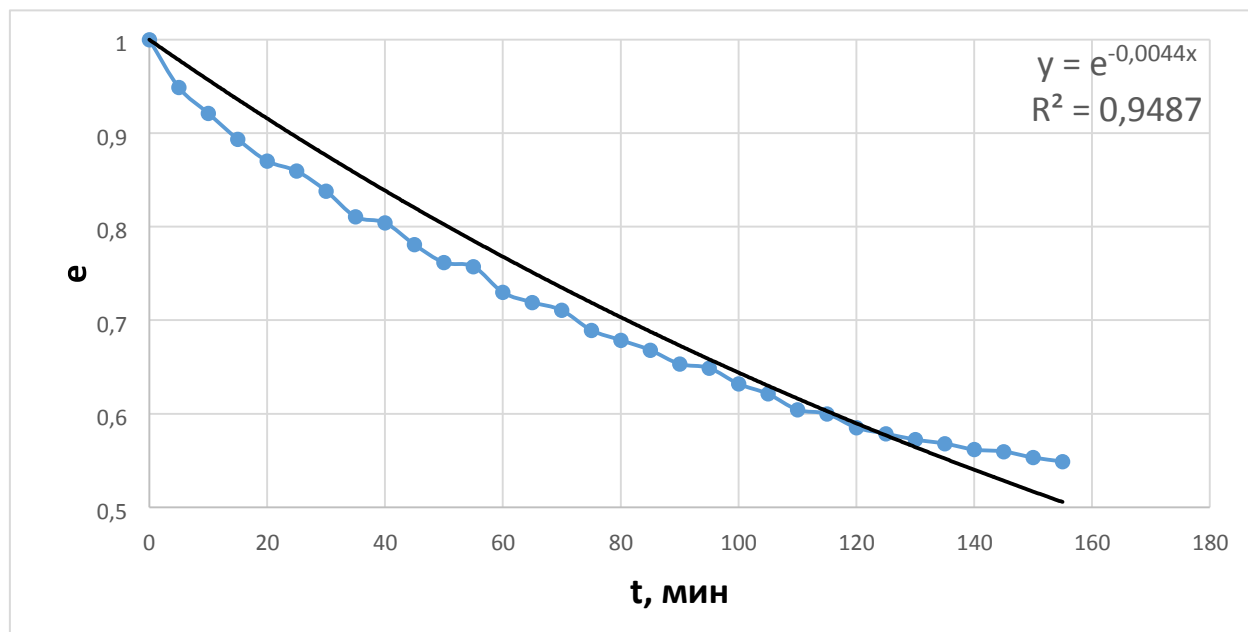


Рисунок 4.18 – Скорость релаксации в зависимости от приведенного давления газа от времени для 4 цикла.

Таблица 4.2

Результаты расчета кинетического коэффициента скорости гидратообразования в водном растворе в присутствии ингибитора натриевого сульфанола.

$\beta$ , мин <sup>-1</sup>	№ Цикла
0,0048	2
0,0049	3
0,0044	4

Аппроксимируя эту зависимость экспонентой, можно найти  $\beta$  величину, обратную времени релаксации-кинетический коэффициент роста газогидрата для каждого цикла.

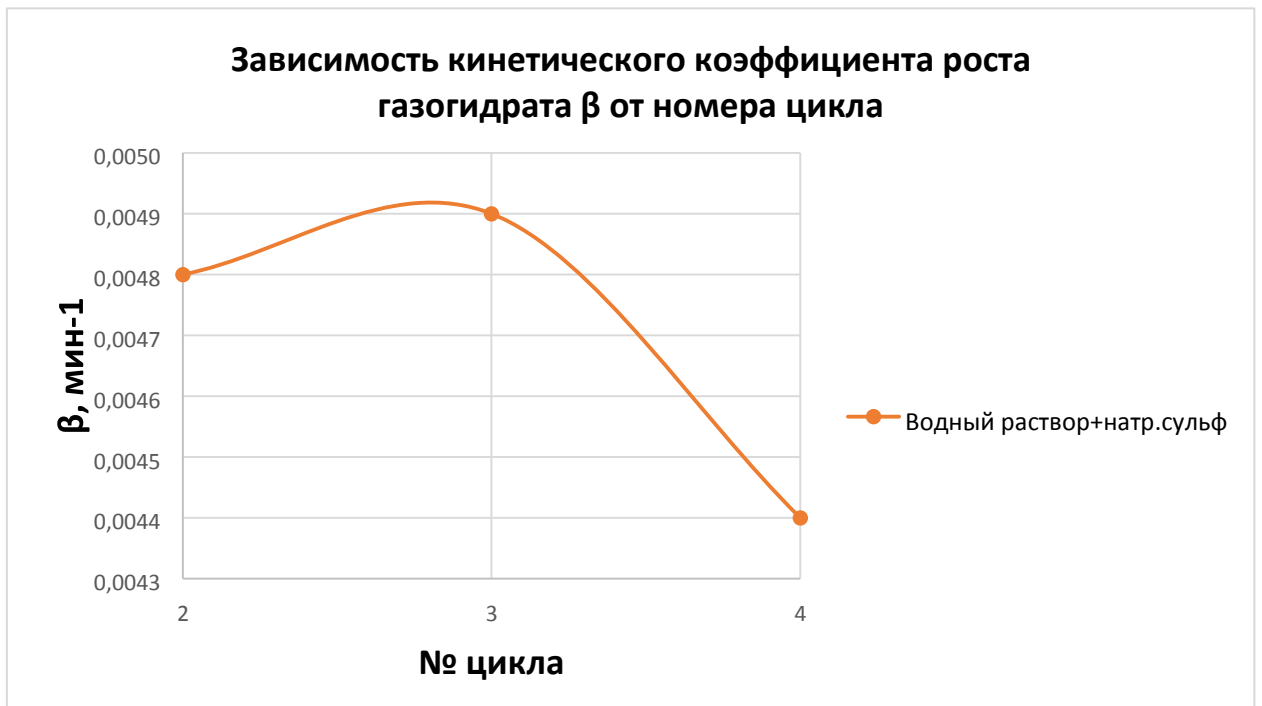


Рисунок 4.19 – Зависимость кинетического коэффициента роста газогидрата  $\beta$  от номера цикла.

#### 4.4 Исследования процессов газогидратообразования в водном растворе в присутствии ингибитора неонола.

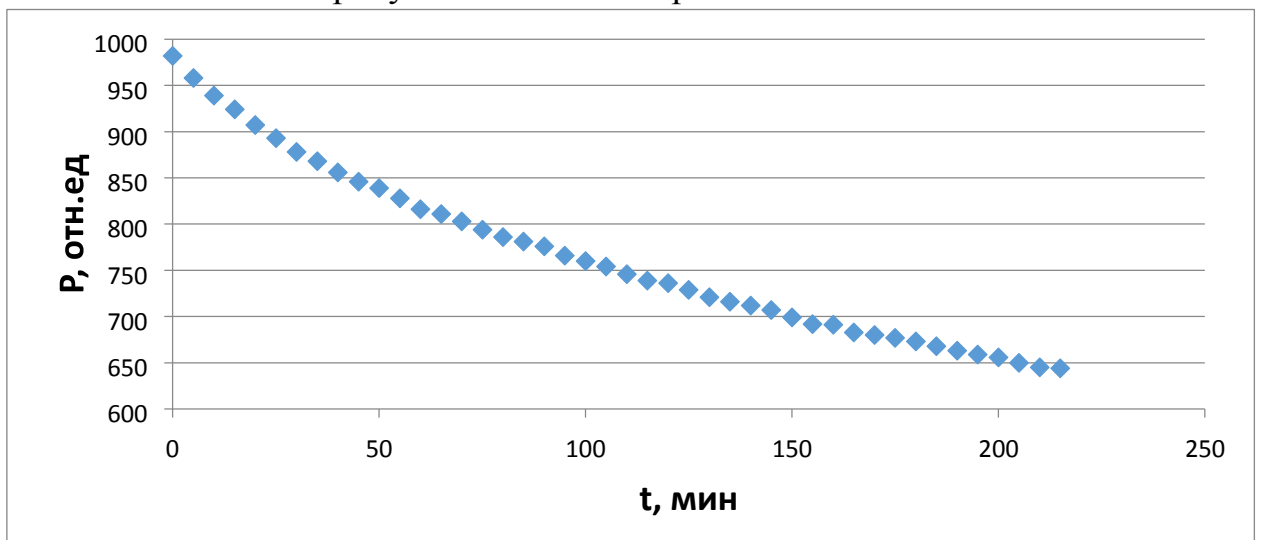


Рисунок 4.20 – Зависимость давления газа в реакторе от времени для 2 цикла,

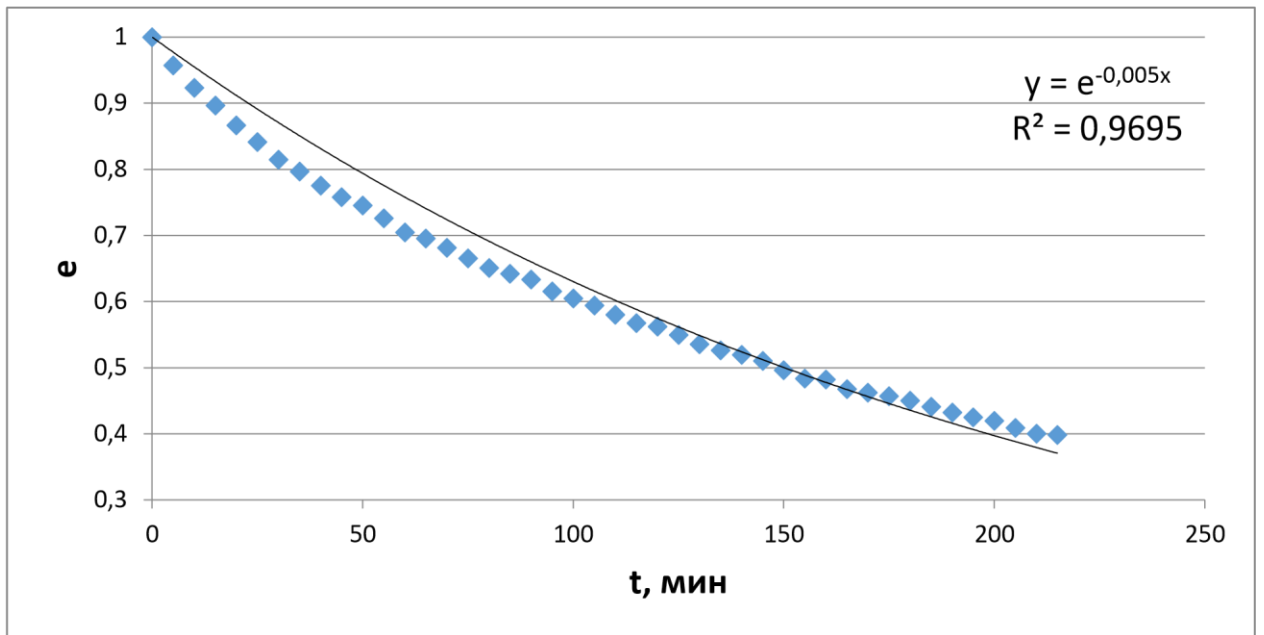


Рисунок 4.21 – Скорость релаксации в зависимости от приведенного давления газа от времени для 2 цикла,

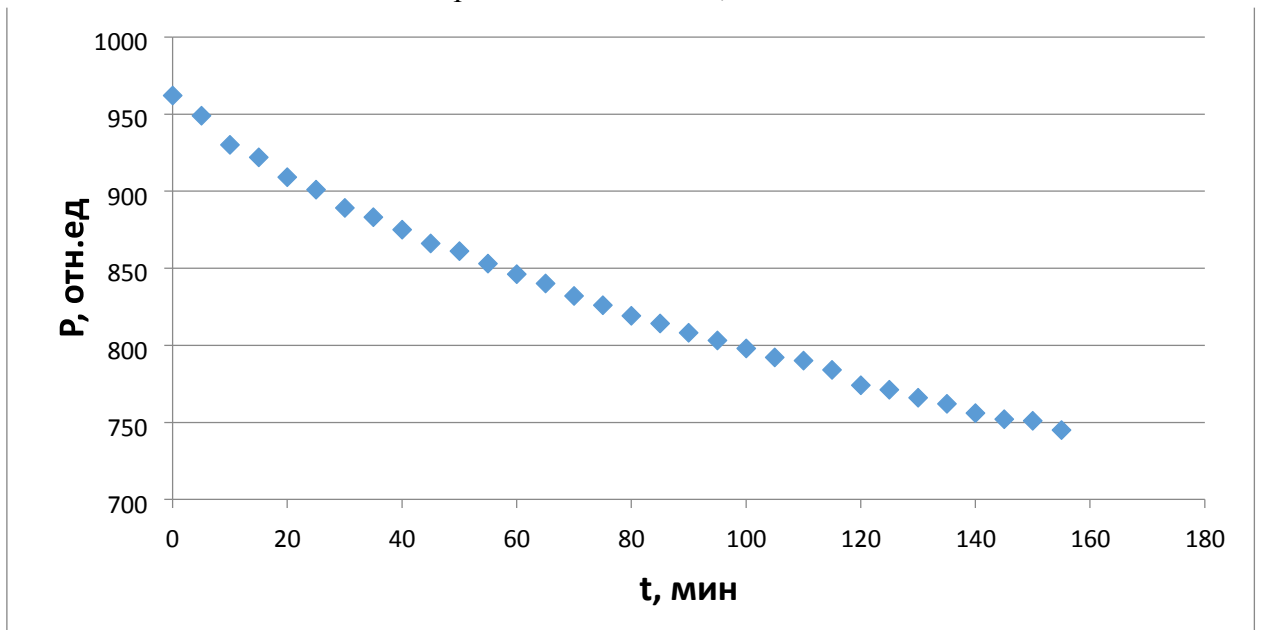


Рисунок 4.22 – Зависимость давления газа в реакторе от времени для 3 цикла,

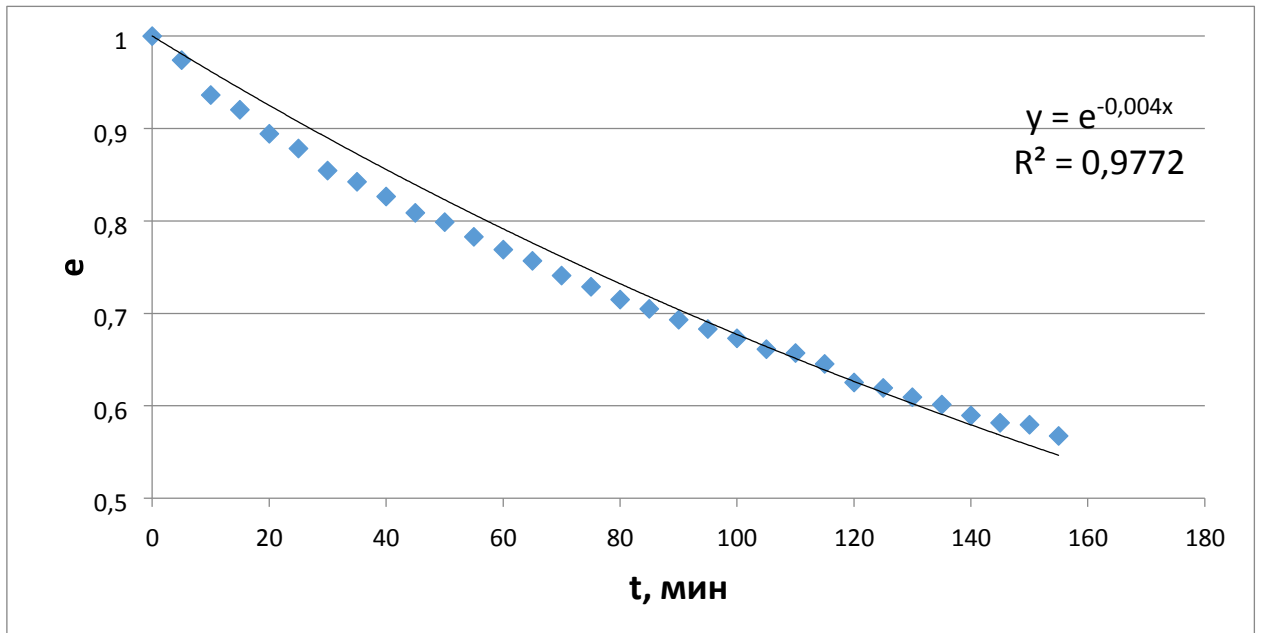


Рисунок 4.21 – Скорость релаксации в зависимости от приведенного давления газа от времени для 3 цикла,

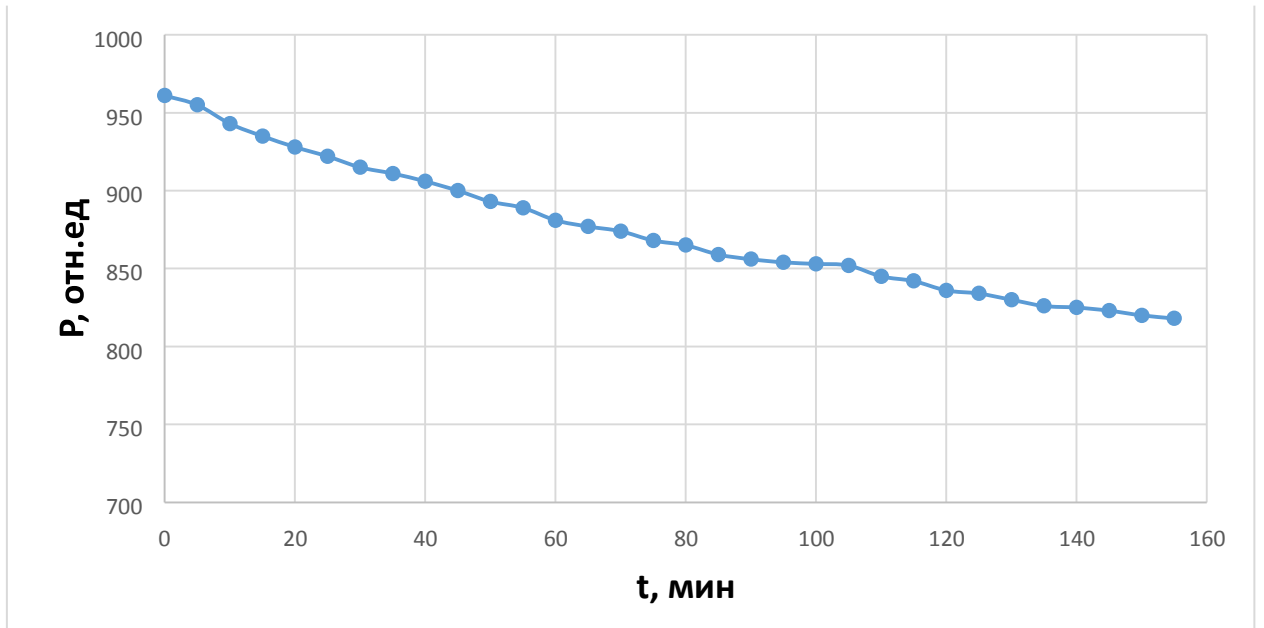


Рисунок 4.22 – Зависимость давления газа в реакторе от времени для 4 цикла,

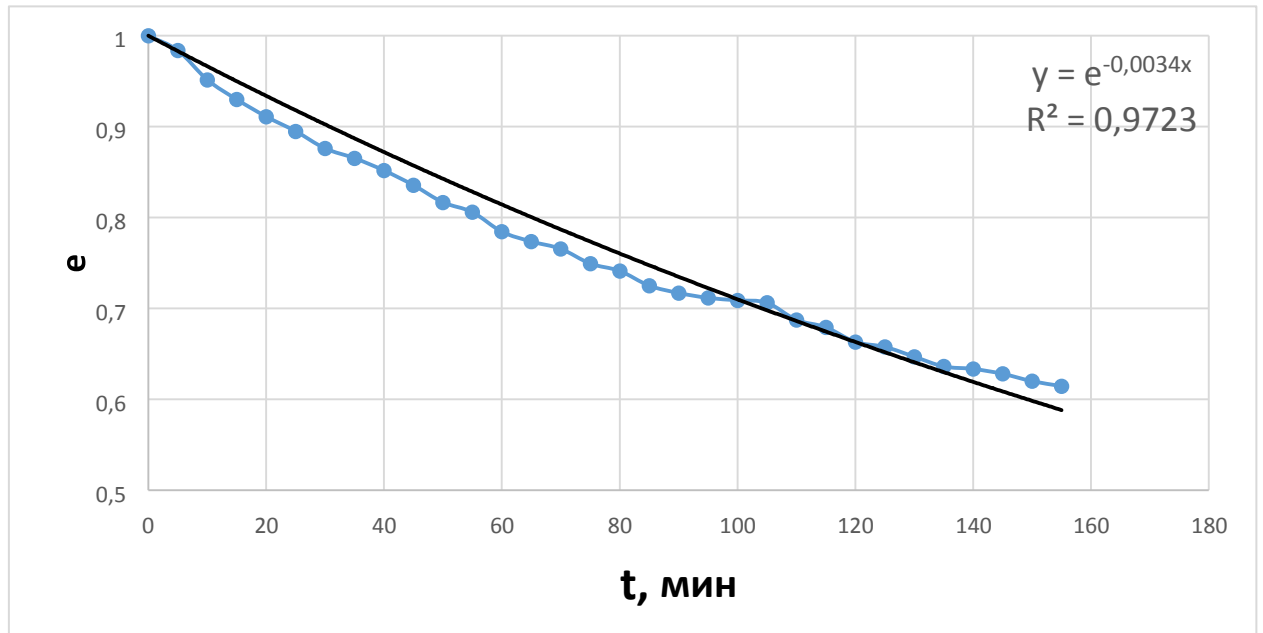


Рисунок 4.23 – Скорость релаксации в зависимости от приведенного давления газа от времени для 4 цикла.

Таблица 4.2

Результаты расчета кинетического коэффициента скорости гидратообразования в водном растворе в присутствии ингибитора неанола.

$\beta$ , мин <sup>-1</sup>	№ Цикла
0,0048	2
0,0049	3
0,0044	4

Аппроксимируя эту зависимость экспонентой, можно найти  $\beta$  величину, обратную времени релаксации-кинетический коэффициент роста газогидрата для каждого цикла.



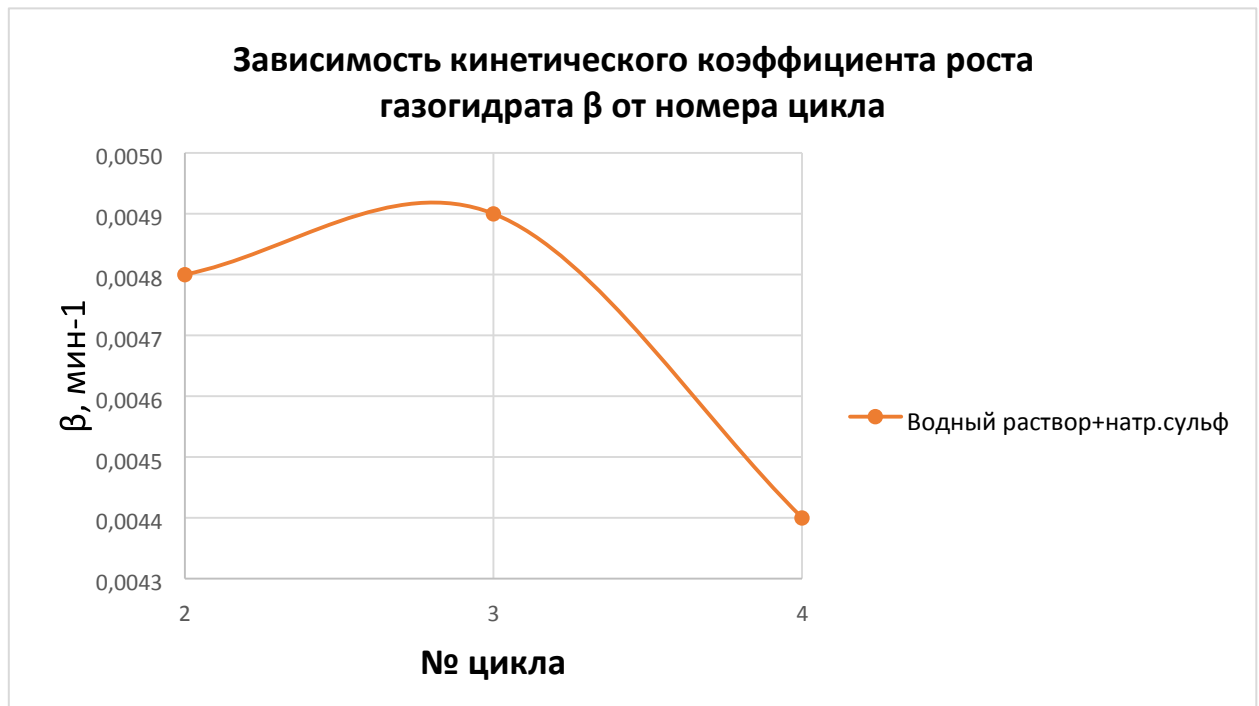


Рисунок 4.24– Зависимость кинетического коэффициента роста газогидрата  $\beta$  от номера цикла.

#### 4.5 Сравнительный анализ результатов

Таблица 4.3

Результаты кинетических измерений с использованием методики обработки результатов измерения с помощью кривых релаксации.

Наименование реагента	№ цикла	$\beta$ , мин <sup>-1</sup>
Вода+газ	1 цикл	-
	2 цикл	0,0028
	3 цикл	0,0055
	4 цикл	0,004
Водонефт.+газ (50/50 без ингибиторов)	1 цикл	-
	2 цикл	0,0046
	3 цикл	0,0018
	4 цикл	0,0011
Водонефт.+газ (50/50+натриевый сульфанол)	1 цикл	-
	2 цикл	0,0011
	3 цикл	0,0016
	4 цикл	0,0008

Водонефт.+газ (50/50+неонол)	1 цикл	-
	2 цикл	0,0028
	3 цикл	0,0026
	4 цикл	0,0026
Водонефт.+газ (50/50+СВ-102)	1 цикл	-
	2 цикл	0,0031
	3 цикл	0,0027
	4 цикл	0,0017

[30, с.73]

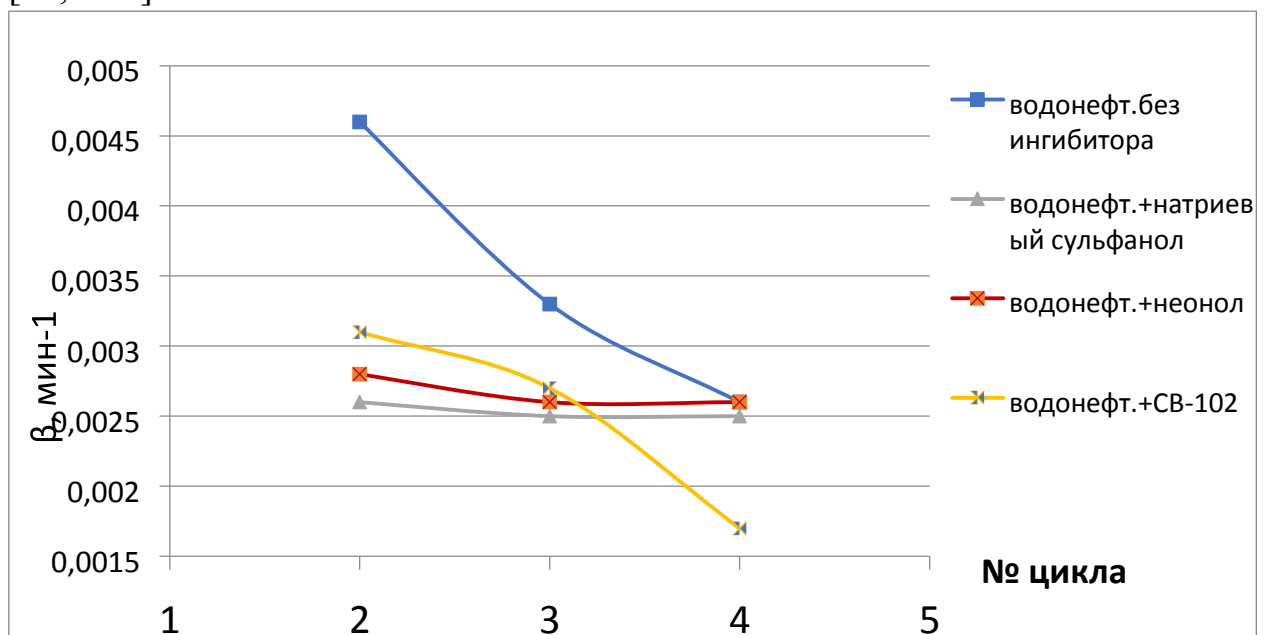


Рисунок 4.25 – Зависимость кинетического коэффициента роста газогидрата  $\beta$  от номера цикла.

Таблица 4.4

Результаты полученные с помощью методики определения коэффициента гидратности Р – Т методом.

№ Цикла	1	2	3
Наименование реагента			
Водонефт.эм. без газа	0,04	0,06	0,10
Натриевый сульфанола	0,03	0,05	0,09
Неонола	0,03	0,06	0,09
СВ - 102	0,02	0,02	0,03

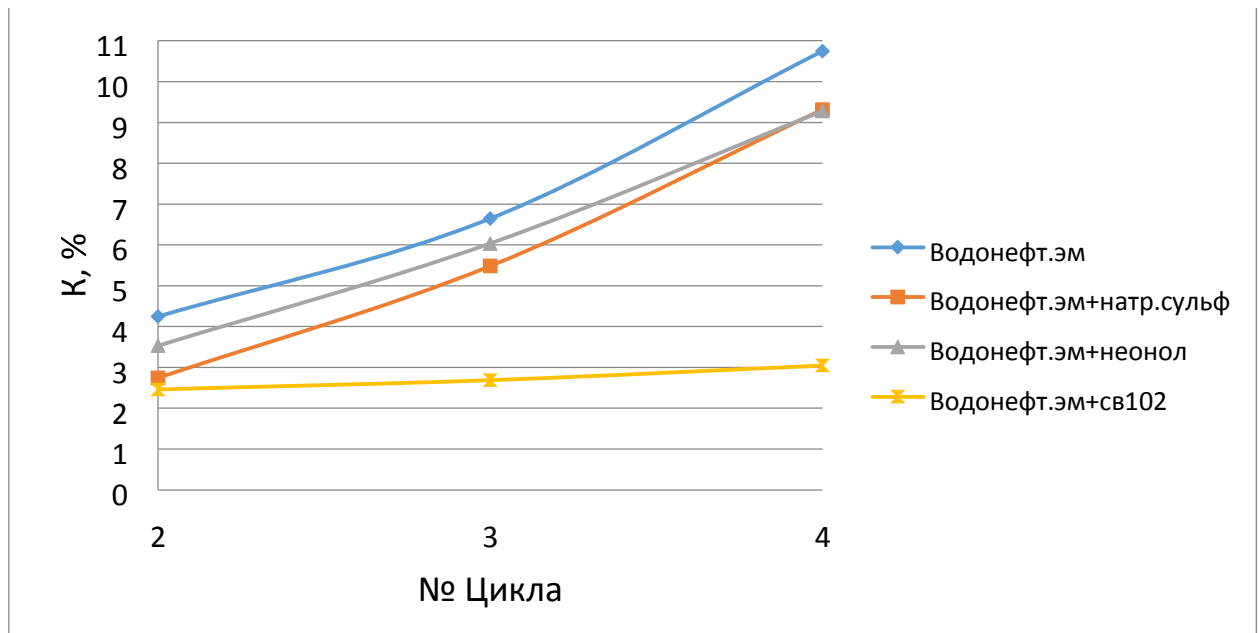


Рисунок 4.26 – Зависимость коэффициента гидратности от номера цикла для водонефтяной эмульсии.

Таблица 4.4

Результаты кинетических измерений с использованием методики обработки результатов измерения с помощью кривых релаксации.

Наименование реагента	№ цикла	$\beta$ , мин <sup>-1</sup>
Дист.вода+газ (50/50 без ингибиторов)	1 цикл	-
	2 цикл	0,0046
	3 цикл	0,0018
	4 цикл	0,0011
Водный раств.+газ (50/50+натр. сульфанола)	1 цикл	-
	2 цикл	0,0048
	3 цикл	0,0049

	4 цикл	0,0044
Водный раств.+газ (50/50+неонол)	1 цикл	-
	2 цикл	0,005
	3 цикл	0,004
	4 цикл	0,0034
Водный раств.+газ (50/50+СВ-102)	1 цикл	-
	2 цикл	0,0045
	3 цикл	0,0023
	4 цикл	0,0030

[30, с.73]

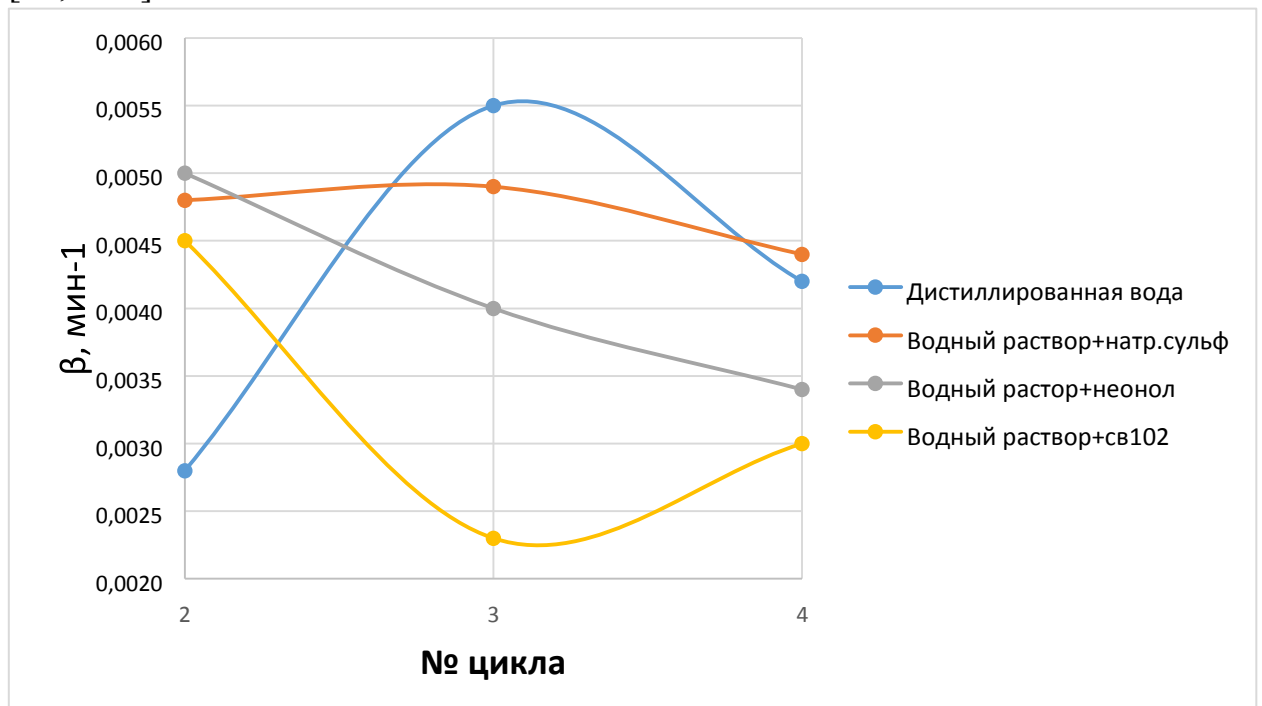


Рисунок 4.27 – Зависимость кинетического коэффициента роста газогидрата  $\beta$  от номера цикла для водных растворов.

Таблица 4.5

Результаты полученные с помощью методики определения коэффициента гидратности  $P - T$  методом.

Наименование реагента	№ Цикла		
	1	2	3
Дистиллированная вода	0,019	0,040	0,062
Водный раствор + натриевый сульфат	0,031	0,067	0,096
Водный раствор + неонол	0,040	0,070	0,089
Водный раствор + СВ - 102	0,038	0,058	0,079

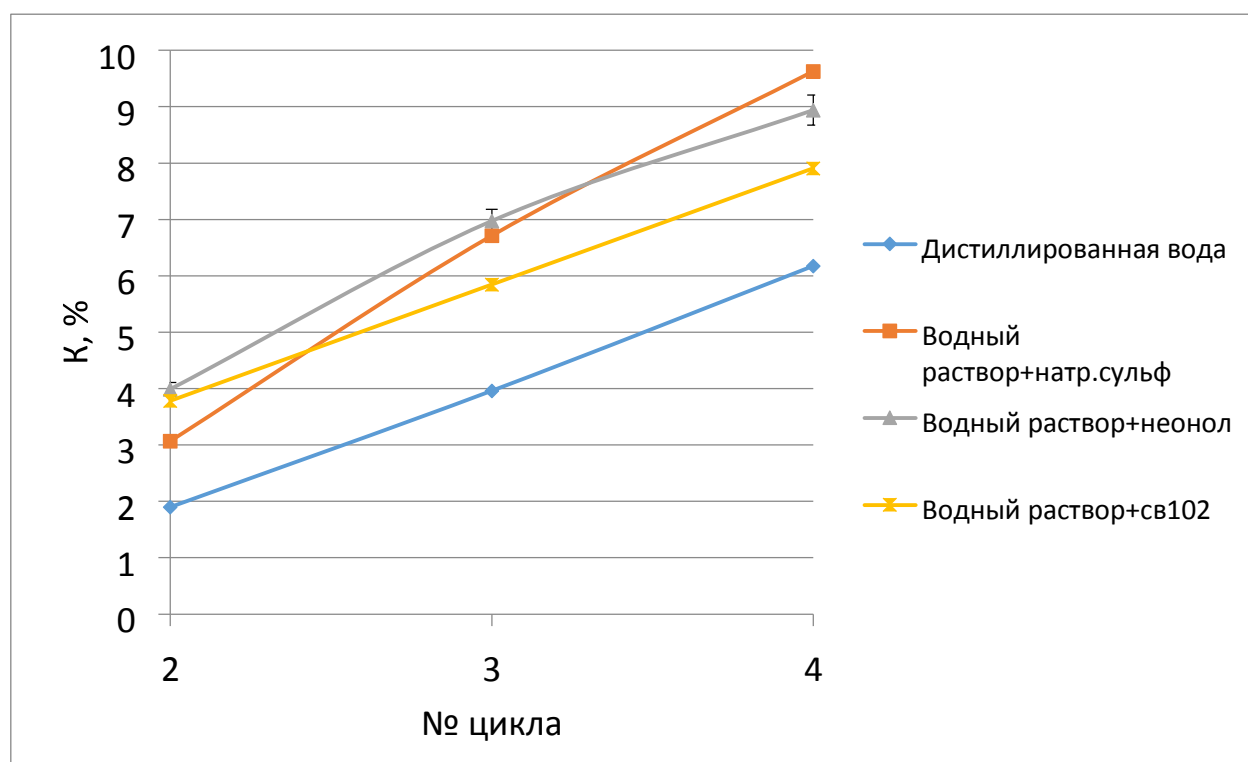


Рисунок 4.26 – Зависимость коэффициента гидратности от номера цикла для водных растворов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы был получен газовый гидрат в водонефтяной эмульсии с добавлением ингибитора СВ – 102, в водном растворе в присутствии ингибиторов СВ-102, неонола, натриевого сульфанола. Для этого произведена серия экспериментов на стенде получения газовых гидратов ТюмГУ и ряд расчетов для вычисления времени релаксации  $\tau$  и кинетического коэффициента  $\beta$ . В экспериментах по получению гидратов использовался пропан.

Нами выполнен ряд поставленных задач, а именно:

1. Проведена автоматизация экспериментальной установки и осуществлены метрологические исследования.
2. Проведено экспериментальное исследование кинетики газогидратообразования в водонефтяной эмульсии и водном растворе в присутствии трех высокоэффективных эмульгаторов анионного типа: натриевого сульфанола, неонола АФ 9-12, СВ- 102.
3. Расчет коэффициента газогидратности подтверждает ингибирующее действие всех трех исследуемых нами видов ПАВ, которые могут рассматриваться как антиагломирующие и кинетические низко дозируемые ингибиторы. Выявлен наиболее эффективный ингибитор гидрато-образования в водонефтяной эмульсии – СВ-102.

4. Были проведены измерения поверхностного и межфазного натяжения между водными растворами ПАВ и нефтью. Обнаружено, что межфазное натяжение между водным раствором ПАВ на основе СВ-102 и нефтью в несколько раз превышает таковые для других растворов ПАВ.
5. Показано, что в объемной воде, в отличие от эмульсии, все три исследованные нами ПАВ проявляют себя, как промоутеры гидратообразования, что согласуется с ранее известными исследованиями.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дядин Ю. А., Л. А. Гущин, Газовые гидраты, – 1998г. –135 с.
2. Кэрролл Дж. Гидраты природного газа, пер. с англ. Издательство Технопресс. – 2007г. – 316 с.
3. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М. – 1974, с.208.
4. Макогон Ю. Ф. Природные газовые гидраты: распространение, модели образования, ресурсы. // Российский химический журнал, т. 48, №3. – 2003. с. 70-79.
5. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. – М. Химия. – 1980. с. 157.
6. Макогон Ю.Ф. Природные газогидраты: открытие и перспективы // Газовая промышленность, №5. – 2001, с. 10-16.
7. Стопорев А.С., Манаков А.Ю., Алтунина Л.К. Газовые гидраты в нефтяных суспензиях: нуклеация, рост, разложение // Всероссийская научная конференция с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум»: Тез. докл. – Улан-Удэ, – 2015. – с. 132-133.

8. Чувилин Е.М., Козлова Е.В. Исследования формирования мерзлых гидратосодержащих пород // Криосфера Земли, т. 9, №1. – 2009, с. 73-80.
9. Соловьёв В. А. Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое. // Российский химический журнал, т. 48, №3, 2003, с. 59-69.
10. Громовых С. А. Исследование и разработка технологий строительства скважин в условиях гидратообразования (на примере месторождений Красноярского края). Автореферат диссертации на соискание учёной степени канд. техн. наук. – Тюмень, 2005. – с. 21.
11. Лен Ж. М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Перевод с англ. Новосибирск: Наука, – 1998г. – 334 с.
12. Кузнецов Ф. А., Истомина В. А., Родионова Т. В. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований. Российский химический журнал, – 2003г. – 5-18 с.
13. Д. Колесов, И. Ронова, А. Талис, И. Яминский, Г. Терещенко. Газовые гидраты – объект исследования и применения. Наноиндустрия : журнал. – 2010. – 2326 с.
14. Чухарева Н.В. Определение условий гидратообразования при транспортировке природного газа в заданных технологических условиях эксплуатации промысловых трубопроводах. Учебное пособие. – 2011. – 30 с.
15. Инербаев Т. М. и др. Динамические, термодинамические и механические свойств газовых гидратов структуры I и II. Российский химический журнал. – 2003. –27 с.
16. Enveros A.I., Heathman J., Ralstin J. Impermeation of porous media by forming hydrates in situ // Journal of petroleum technology, Septemder. – 1971. – с. 10591066.
17. Федосеев С.М., Ларионов В.Р. Исследование гидратообразования в пористой среде . Газовые гидраты. – 2006. – с. 28-31.
18. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М. – 1974. – 208 с.



19. Инербаев Т. М. и др. Динамические, термодинамические и механические свойства газовых гидратов структуры I и II. Российский химический журнал. – 2003. с. 19-27.
20. Макогон Ю.Ф. Природные газогидраты: открытие и перспективы. Газовая промышленность. – 2001, с. 10-16.
21. Цюрюпа Н. Н. Курс коллоидной химии. СПб. – 1995. – 487 с.
22. Гурьева О.М. Гидратообразования при захоронении  $CO_2$  в криолитозоне. М. – 2011. с 66-69.
23. Димов Ю.В. Метрология, стандартизация и сертификация. СПб. –2005. –432с.
24. Аксенова Е.Н. Элементарные способы оценки погрешностей результатов прямых и косвенных измерений. Учебное пособие. М. – 2003, –16 с.
25. Гвоздев В.Д. Прикладная метрология: Величины и измерения. М. – 2015. – 212 с.
26. Колчков В.И. Метрология, стандартизация и сертификация. М. Учебное пособие . – 2010. – 398 с.
27. Мокров Ю.В. Метрология, стандартизация и сертификация. Учебное пособие. Дубна. – 2007. – 132 с.
28. Государственная система обеспечения единства измерений преобразователи давления измерительные. Методика поверки. Ми 1997 – 89, Государственный комитет СССР по стандартам. М. – 1989. –18 с.
29. Жигорева Л.В. Автоматизация стенда « Исследование газогидратов ». Магистерская диссертация. Тюмень. – 2015. –47 с.
30. Молокова Г.Р. Сравнительный анализ газогидратообразования с добавлением различных ингибиторов в водонефтяной эмульсии. Выпускная квалификационная работа. Тюмень. – 2012. – с 73.

