

ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ МАТЕМАТИКИ, ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК И
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
КАФЕДРА МЕХАНИКИ МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМ

На правах рукописи

Данько Михаил Юрьевич

Кинетика роста газогидрата в объемной и дисперсной фазах воды.

Специальность: 01.04.14 – Теплофизика и теоритическая теплотехника.

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Тюмень – 2012

Диссертация выполнена на кафедре Механики Многофазных Систем
Тюменского Государственного Университета

Научный руководитель -

доктор технических наук, профессор

А.Б. Шабаров

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, старший научный
сотрудник, зам директора по инновационной
работе ИМИНИТ ТюмГУ

А.А. Вакулин

кандидат физико-математических наук,
доцент филиала Уфимского авиационного
технического университета

Р.Р. Уразов

Ведущая организация -

Институт криосферы Земли СО РАН

Защита состоится «24» мая 2012 г. в 16-00 часов в ауд. 410 на заседании
диссертационного совета Д 212.274.10 при Тюменском Государственном
Университете, г. Тюмень, ул Перекопская 15а.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тюменского
Государственного Университета.

Автореферат разослан «21» апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук



С.Ю.Удовиченко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Открытие природных и техногенных газогидратов, их высокая энергоемкость, глобальная экологическая значимость и другие важные свойства этих соединений стимулировали огромный интерес исследователей всего мира к газогидратной тематике. Эти исследования в свою очередь привели к разработке целого спектра газогидратных технологий, что может быть основой для создания отдельной газогидратной отрасли ТЭК.

Однако, к настоящему времени, практическое использование газогидратных технологий в России незначительно. Одной из причин такого состояния является недостаточная научная проработанность многих технических решений. Так, например, перспективной является технология накопления, хранения и транспортировки газа в твердом газогидратном состоянии, позволяющая утилизировать низконапорный и попутный газ, диверсифицировать промышленные потоки товарного газа, обеспечить беструбную газификацию России. Развитие этого направления позволит вовлечь в эксплуатацию небольшие нефтяные месторождения, удаленные от газопроводов и станций по переработке попутного газа, и принесет значительную экономическую выгоду. Главная проблема, из-за которой технология перевода газа в газогидратное состояние на данный момент является нерентабельной - низкая скорость образования газогидрата.

Большой интерес представляют теоретические и экспериментальные исследования термодинамики и кинетики роста-диссоциации газогидратов в дисперсных системах, максимально приближенных к реальным средам. Большинство имеющихся теоретических и экспериментальных исследований направлены на разработку методик образования, накопления и изучения гидратосодержащих образцов различных твердых дисперсных пород. Работ, посвященных газогидратам, полученным в сложных жидких дисперсных системах, например, в водонефтяных эмульсиях, недостаточно. Учитывая, что примерно 80% всей нефти в РФ добывается в обводненном состоянии, это направление

исследований чрезвычайно важно. Наличие воды в нефти в присутствии нефтяного газа в условиях низких температур и высоких давлений приводит к гидратообразованию в водонефтяной эмульсии, что может нарушить технологию добычи, переработки и транспорта нефти. Вместе с тем, использование газогидратных технологий прямо на промыслах с использованием водонефтяной эмульсии одно из перспективных технологических решений проблемы утилизации нефтяного газа.

Из сказанного выше следует, что тема настоящей диссертационной работы является актуальной и имеет важное научно – практическое значение.

Цель работы. Основной целью работы является экспериментальное исследование кинетики роста газогидратов, полученных в объемных и дисперсных фазах воды.

Основные задачи исследований:

1. Создать экспериментальную установку для изучения термодинамики и кинетики роста-диссоциации газовых гидратов, позволяющую определять PVT параметры в зоне гидратообразования с высокой степенью точности.
2. Разработать методику определения кинетических параметров при росте газовых гидратов.
3. Провести исследования кинетики роста газовых гидратов в объемной фазе воды.
4. Провести исследования кинетики роста газовых гидратов в дисперсной фазе воды.

Научная новизна.

1. Разработан экспериментальный метод исследования термодинамики и кинетики роста-диссоциации газогидрата, основанный на циклическом изменении давления газа.

2. Показано, что кинетические коэффициенты роста газогидрата на основе пропан-бутановой смеси в объемной фазе воды в области положительных температур при больших пересыщениях более, чем в 4 раза превышают таковые при малых пересыщениях.
3. Впервые на основе полученных экспериментальных результатов и известных данных о кристаллической структуре газогидрата предложен метод определения коэффициента диффузии газа в газогидрат. Установлено, что полученные значения коэффициента диффузии совпадают по порядку величины с теоретическими оценками.
4. Впервые исследована кинетика роста газогидрата в водонефтяной эмульсии с различным объемным содержанием воды. Установлено: индукционный период образования газогидрата в эмульсии составляет несколько часов, тогда как в объемной воде – несколько суток; кинетический коэффициент роста газогидрата в эмульсии пропорционален содержанию воды.
5. Обнаружен ранее неизвестный эффект вытеснения газогидрата из водонефтяной эмульсии при гидратообразовании.

Практическая значимость работы. Разработан и успешно применен экспериментальный метод изучения термодинамики и кинетики роста-диссоциации газовых гидратов в объемной и дисперсной фазах воды. Полученные экспериментальные данные могут составить научно-техническую базу для нефтегазовых, технологических и экологических приложений.

Обнаруженный эффект вытеснения воды из водонефтяной эмульсии в газогидратной фазе можно рассматривать как элемент новой газогидратной технологии, позволяющей провести предварительную деэмульгацию нефти и одновременно утилизировать попутный нефтяной газ путем его газогидратации.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием высокоточной измерительной аппаратуры и хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных. Экспериментальные результаты по изучению термодинамики газогидрата 98%-ого пропана подтверждаются расчетами по

программе CSMHYD, как для газообразной, так и жидкой фаз газа, и их соответствием имеющимся в литературе данным других авторов.

На защиту выносятся:

1. Экспериментальная установка и метод исследования термодинамики и кинетики роста-диссоциации газовых гидратов.
2. Экспериментальные результаты исследования кинетики роста газогидратов на основе пропана и пропан-бутановой смеси в объемной фазе воды, в том числе зависимости скорости газогидратообразования от степени пересыщения, а также метод определения коэффициента диффузии газа в газогидрат.
3. Результаты экспериментального исследования кинетики роста газогидрата в водонефтяной эмульсии, в том числе: зависимости скорости роста от величины пересыщения, а также обнаруженный эффект вытеснения газогидрата из эмульсии при гидратообразовании.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 4 ой Международной научно-практической конференции – “Проблемы рационального использования попутного нефтяного газа” г. Салехард, 2009г; Межотраслевых научно-методологических семинарах «Теплофизика, гидродинамика, теплотехника» г. Тюмень. 2008 - 2010гг.; Ежегодная научно-практическая конференция "Математическое моделирование и компьютерные технологии в разработке месторождений" 13-15 апреля 2010 г., г.Уфа; научном семинаре Института математики, естественных наук и информационных технологий под руководством академика РАН РФ Р.И. Нигматулина. ТюмГУ. г. Тюмень, 2011 г.

Публикации. По результатам исследования опубликовано 6 работ, в том числе 4 работы в изданиях, включенных в перечень ВАК РФ.

Личный вклад соискателя. Автор принимал участие в разработке и изготовлении экспериментальной установки, ее монтаже и техническом

обслуживании. При непосредственном участии автора была разработана методика определения кинетических коэффициентов. Основной объем экспериментальных исследований выполнялся автором лично, либо совместно с научным руководителем.

Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю Шабарову Александру Борисовичу за постановку задачи исследования.

Особую благодарность автор выражает к.ф.-м.н А.В. Ширшовой за помощь и поддержку на всех этапах исследований.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, вывода и списка цитируемой литературы 160 наименований. Содержание диссертации изложено на 141 страницах машинописного текста, включая 25 рисунков и 8 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены актуальность темы диссертации, цель работы, основные задачи исследований, научная новизна и защищаемые положения.

В первой главе диссертационной работы выполнен анализ изученности свойств газовых гидратов и условий их образования. Содержатся сведения о кристаллической структуре газогидратов, проведен обзор основных экспериментальных методов исследования кинетики роста газовых гидратов. Особое внимание уделено экспериментальным результатам по изучению кинетики газогидратообразования и обсуждению возможных механизмов образования газогидратов. Анализ литературы по данному вопросу показывает, что гидратообразование слаборастворимых в воде газов может происходить во всем объеме воды, если достигнута определенная степень пересыщения, а сочетание общей теории кристаллизации с теорией массопереноса в жидких средах позволяет получить удовлетворительное описание кинетики гидратообразования в системах при $T > 273,2 \text{ K}$.

В главе также рассмотрен термодинамический метод расчета кривых равновесия и приведены экспериментальные кривые равновесия газовых гидратов по данным других авторов. Выполнен анализ изученности вопросов образования газовых гидратов в дисперсных средах: ледяных порошках и водонефтяных эмульсиях. Анализ литературы, проведенный в первой главе диссертации, позволил сформулировать цель и поставить основные задачи работы.

Во второй главе дано описание созданной автором экспериментальной установки. Приведены: схема и принцип действия экспериментальной установки; методика исследования кинетики роста и диссоциации газовых гидратов; показаны ее возможности изучения кривых равновесия. Описаны объекты исследования, методика подготовки воды и водонефтяной эмульсии, даны результаты хроматографического анализа газа.

Для разработки метода получения и исследования газовых гидратов на базе Тюменского Государственного Университета была спроектирована и собрана экспериментальная установка, принцип работы которой основан на контроле изменения давления газа при гидратообразовании.

На рис.1. показана принципиальная схема экспериментальной установки, обеспечивающая получение гидратов и изучение кинетики их роста-диссоциации.

Установка рассчитана на давления порядка 16 атмосфер и температуры от +30 до -40 градусов Цельсия. Точность измерения давления 10^{-4} МПа точность измерения температуры 0.1 °С. С её помощью можно получать не только гидраты пропана, бутана, но и гидраты некоторых других газов, например – фреона. Основным элементом установки является реактор высокого давления, где при контролируемых условиях образуются/диссоциируют гидраты.

Исследование скорости гидратообразования осуществлялось следующим образом. В реактор помещалось дозированное количество воды или водного раствора (100 мл). Далее реактор охлаждался до температуры - 5° С, и вода

превращалась в лед. Перед подачей газа система нагревалась до наступления положительной температуры в реакторе в диапазоне от 1⁰С до 5⁰С.

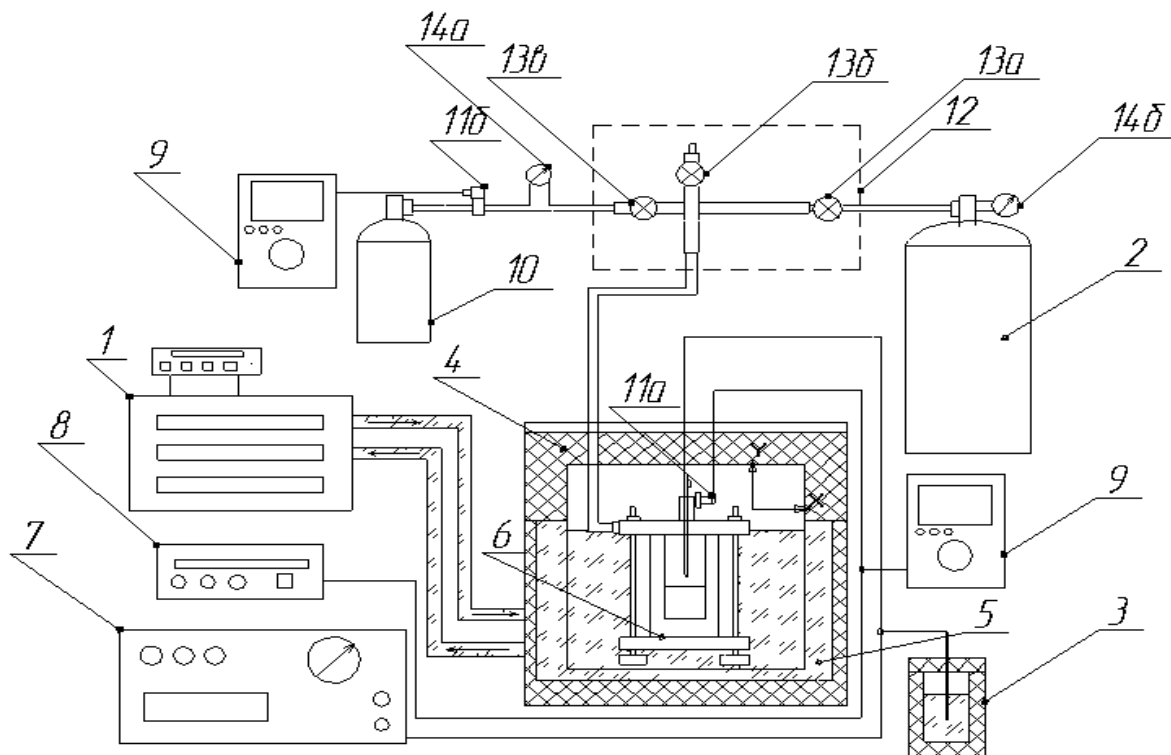


Рис.1. Принципиальная схема экспериментальной установки.

1 – Термостат KRIO-VT-01; 2 – Баллон с газом; 3 – Термостат для контрольного щупа термопары; 4 – Крышка теплообменника; 5 – Первый контур теплообменника; 6 – Реактор; 7 – Компаратор (прибор для измерения малых потенциалов); 8 – Источник тока для питания мешалки и датчика давления; 9 – Мультиметр; 10 – Насос для вакуумирования; 11а, 11б – Датчики давления; 12 – Система контроля давления “тройник”; 13а, 13б, 13в – Игольчатые вентили для контроля давления; 14а, 14б – редуктор.

Температура в реакторе стабилизировалась, а оттаявшая вода насыщалась газом при давлении, равном давлению образования гидрата при данной температуре. В таком состоянии система выдерживалась 50 – 60 минут. Затем давление повышалось, и начинался рост газогидрата, что фиксировалось по падению давления. Кроме того, процесс гидратообразования контролировался визуально. Таким образом, стабильность протекания процесса

гидратообразования обеспечивалась поддержанием в реакторе определенных термобарических условий. В частности, в наших экспериментах температура устанавливалась постоянной, а давление периодически подкачивалось до постоянного максимального значения.

В качестве варьируемых параметров в экспериментах выбрана степень пересыщения $\Delta P = P - P_n$, где P_n - давление равновесия (насыщения), определяемое из эксперимента.

Поскольку процесс гидратообразования протекает при постоянной температуре с периодической подкачкой газа до первоначально принятой максимальной величины давления, исходная экспериментальная кривая изменения давления от времени имеет пилообразный характер (рис.3а). Как видно из рис. 3а, кривую $P \tau$ можно условно разделить на два неравных временных участка: 1) $\tau < \tau_0$ - начальная стадия процесса; 2) $\tau > \tau_0$ - время устойчивого массового роста газогидрата. Для нахождения дифференциальной скорости падения давления v_p на экспериментальную кривую $P(\tau)$ при $\tau > \tau_0$ наносились линии сетки, шаг которой по давлению выбирался по таблицам экспериментальных данных (с. рис.3а)

К выходным величинам эксперимента относятся :

1. Скорость изменения давления за время $\Delta \tau$, [МПа/час].

$$\frac{\Delta P}{\Delta \tau} = \mathcal{G}_p \quad (1)$$

2. Кинетический коэффициент β_p , определяемый с помощью формулы:

$$\mathcal{G}_p = \beta_p (P - P_p) \quad (2)$$

3. Массовая скорость роста газогидрата r_m , которая вычисляется по известной формуле

$$r_m = \frac{1}{F_{нов}} \frac{\Delta m_g}{\Delta \tau}, \text{ [кг/(м}^2\text{с)]}, \quad (3)$$

где $F_{нов}$ - площадь поверхности контакта газ-вода, [м²]; Δm_g - масса газа, вошедшего в гидрат, [кг]; $\Delta \tau$ - время, за которое эта масса газа вошла в гидрат, [с]., можно определить умножив скорость изменения давления на определенную константу, которая определяется геометрическими размерами реактора и уравнением состояния газа $r_m = \mathcal{G}_p A$.

Аналогичным образом экспериментальная установка позволяет исследовать диссоциацию предварительно выращенного газогидрата. Для этого необходимо периодически снижать давление ниже равновесного на величину $\Delta P = P_H - P$. При диссоциации газогидрата давление в реакторе повышается. Типичный вид зависимости давления от времени при диссоциации газогидрата показан на рис. 2.

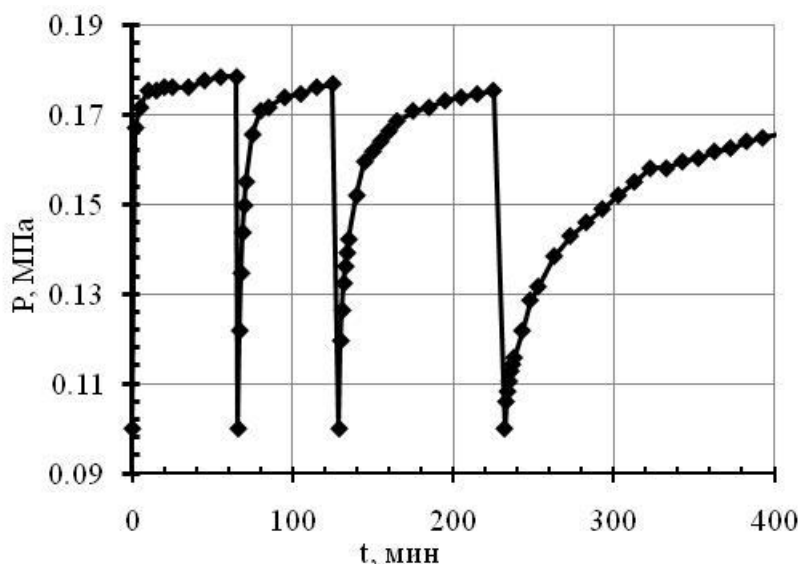


Рис.2. Зависимость давления газа в реакторе от времени при диссоциации газогидрата.

Оставляя реактор с газогидратом на продолжительный промежуток времени (не менее 10 часов) при поддержании стабильной температуры, изменение давления со временем практически прекращается (с учетом чувствительности датчика давления, которая составляет 10^{-4} МПа) и, следовательно, в системе газогидрат - газ установится термодинамическое

равновесие. Таким образом, экспериментальная установка позволяет определить равновесные точки газогидрата. Во второй главе представлены полученные автором экспериментальные данные о давлении равновесие газогидрата 98%-ого пропана в области положительных температур для газообразной фазы и в области отрицательных температур для жидкой фазы пропана, которые согласуются с результатами расчета по программе CSMHYD.

Как видно из рис. 3а, зависимости $P(t)$ соседних циклов хорошо воспроизводимы, учитывая также высокую точность измерения давления и температуры, можно утверждать о достоверности предлагаемого метода исследования термодинамики и кинетики роста-диссоциации газогидрата.

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования кинетики роста гидратообразования в объемной воде.

На рис. 3а представлена исходная кривая $P(t)$ и зависимость v_p (рисунок 3б) от величины пересыщения $(P - P_n)$, полученная при обработке, описанным выше методом результатов. Анализ данных $v_p = \beta(P - P_n)$, приведенных на рисунке 3б, позволяет сделать следующие основные выводы:

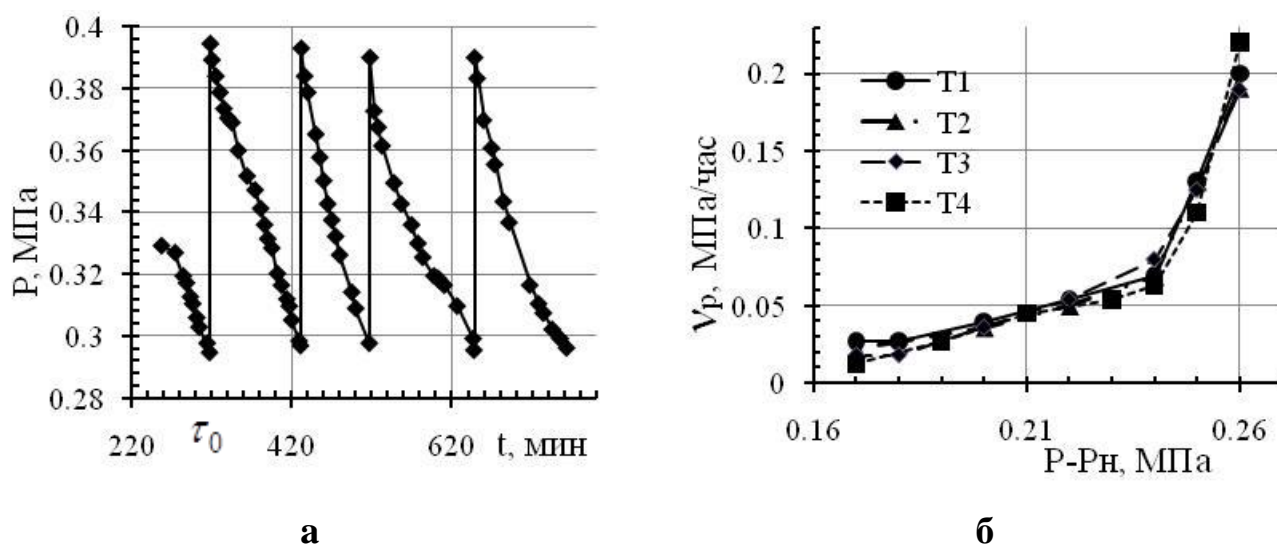


Рис.3. а - Исходная экспериментальная зависимость давления в реакторе P от времени t . б - Зависимость скорости гидратообразования v_p от степени пересыщения $P - P_n$ при разных периодах T эксперимента:

1. На всех кривых имеются две резко выраженные области, отличающиеся углом наклона, т.е. имеется точка излома, ниже которой скорость роста уменьшается значительно медленнее с уменьшением степени пересыщения. После начального этапа, связанного с образованием зародышей гидрата (т.е. при $\tau < \tau_0$ на рис. 3а), кривые $v_p(P - P_n)$ (на каждой из двух областей) аппроксимируются линейной зависимостью; т.е. при $\tau > \tau_0$ процесс роста газогидрата носит устойчивый массовый характер.

Как было показано в первой главе для газов, плохо растворимых в воде, гидратообразование определяется в основном процессом диффузии. Согласно закону Фика, диффузионный поток молекул газа из газовой фазы в газогидратную равен

$$I = -D \frac{\delta n}{\delta x}, \quad (4)$$

где D – коэффициент диффузии, $\frac{\delta n}{\delta x}$ – градиент концентрации в направлении нормали к поверхности адсорбционного слоя. Умножив это уравнение на массу молекулы газа и заменив $\delta \rho \approx \Delta \rho$, $\delta x \approx \lambda$, получим приближенное уравнение:

$$\Delta m_2 = -D \frac{\Delta \rho}{\lambda} S \Delta \tau, \quad (5)$$

где Δm_2 – масса газа, перешедшая в гидрат за время $\Delta \tau$, S – площадь адсорбционного слоя, $\Delta \rho$ – разность плотностей газа над адсорбционным слоем и в нем, λ – средняя длина диффузионного пробега.

Используя уравнение состояния газа, введя величину характерной скорости диффузии: $\omega = \frac{D}{\lambda}$, а также известную в теории кристаллизации

формулу $\lambda = 2a \exp\left(\frac{\varepsilon_s}{2kT}\right)$, получаем выражение для расчета коэффициента диффузии, a – в нашем случае параметр кватратной кристаллической решетки газогидрата, ε_s – энергия адсорбции, которую приближенно можно приравнять экспериментально определенной энтальпии диссоциации гидрата на газ и воду на одну частицу и с учетом числа связей z .

$$D = \lambda \omega = 2a \exp\left(\frac{\Delta H}{z_1 RT}\right) \beta_p \frac{V}{S}, \quad (6)$$

где M – молярная масса газа, ΔH – энтальпия диссоциации гидратов на воду и газ, равная $-5.2 \cdot 10^3$ Дж/моль. Так как исследуемый нами газогидрат пропана имеет структуру вида КС-II, то для него характерны полости в водных кватратных каркасах вида: D[5¹²] и H [5¹²6³]. Число ближайших соседей, окружающих молекулу газа в пентагондодекаэдрических полостях в объеме газогидрата составляет $z_1 = 20$ (число граней многогранника).

Результаты расчета для трех экспериментов, отличающихся температурой и различным состоянием воды, представлены в таблице №2. Учитывая, что все кривые $\nu_p(P - P_n)$ имеют две резко выраженные области, отличающиеся углом наклона, нами отдельно рассчитаны кинетические параметры для двух диапазонов $(P - P_n)$. Значки I и II в таблице относятся к областям с низкими и высокими давлениями, соответственно.

Из таблицы видно, что для всех трех экспериментов с учетом погрешности, значения кинетического коэффициента в первой области (при малых значениях пересыщения) совпадают, во второй области для двух экспериментов значения β_p совпадают и более чем в 4 раза превышают таковые в первой области, а для третьего эксперимента эта величина во второй области на порядок больше, чем на первой. Последний результат можно объяснить тем, что в третьем опыте была использована вода, ранее подвергнутая гидратообразованию

и, следовательно, остатки клатратной структуры воды сохранились во всем объеме воды. Таким образом, предыстория воды существенно влияет не только на время начала массового гидратообразования (т.е на τ_0 на рис.3а), но и на скорость роста при $\tau > \tau_0$.

Таблица.1 Результаты расчета кинетических параметров гидратообразования пропана.

Кинетические параметры	Условия эксперимента		
	t=2.0 °C вода, ранее неподвергнутая газогидратообразованию	t=3.1 °C вода, ранее неподвергнутая газогидратообразованию	t=4.1 °C вода, ранее подвергнутая газогидратообразованию
$\beta_I, 1/\text{час}$	0.65 ± 0.05	0.70 ± 0.03	0.62 ± 0.06
$\beta_{II}, 1/\text{час}$	3.11 ± 0.06	3.10 ± 0.09	6.52 ± 0.07
$\omega_I, 10^{-6} \text{ м/с}$	18.8	19.6	17.6
$\omega_{II}, 10^{-6} \text{ м/с}$	85.2	85.2	184.8
$\lambda, 10^{-9} \text{ м}$	5.2		
$D_I, 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$	1.2	1.3	1.1
$D_{II}, 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$	5.7	5.6	11.9

Относительная погрешность в определении характерной скорости диффузии ω определяется погрешностью измерения экспериментальной величины β_p и, как видно из таблицы, не превышает 10%. Полученное нами значение D коэффициента диффузии газа в газогидрат носит оценочный характер, т.к. величина λ - средняя длина диффузионного пробега в формуле (5) рассчитывалась для идеальной кристаллической структуры газогидрата и только для адсорбционного слоя.

Сопоставляя полученный нами порядок величины D с известными в литературе теоретическими оценками для метана ($D \approx 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$), можно

утверждать об удовлетворительности предложенной нами методики расчета коэффициента диффузии газа в газогидрат и хорошего качества экспериментов.

В четвертой главе приведены результаты исследования кинетики роста гидратообразования в дисперсной воде (каплях воды и ледяных частичках и в каплях воды водонефтяной эмульсии).

В начале главы приведены результаты исследования кинетики гидратообразования в ледяных частицах. Проведены расчеты степени преобразования ледяной частицы в гидрат по известной формуле:

$$\left(-\alpha \right)^{N_3} = 1 - A \left(-e^{-\omega_s t} \right) \quad (7)$$

Где $A = \frac{\delta_0}{r_{i0}} - \frac{B}{\omega_s}$, $B = \frac{\omega_R}{r_{i0} \rho_i}$ (δ_0 толщина слоя льда, преобразующегося в

процессе покрытия в гидратную пленку; ω_s - степень покрытия поверхности льда; r_{i0} - начальный радиус гранулы льда; ω_R - скорость протекания реакции; α - мольная доля льда преобразовавшегося в гидрат). Результаты расчета представлены на рис. 4.

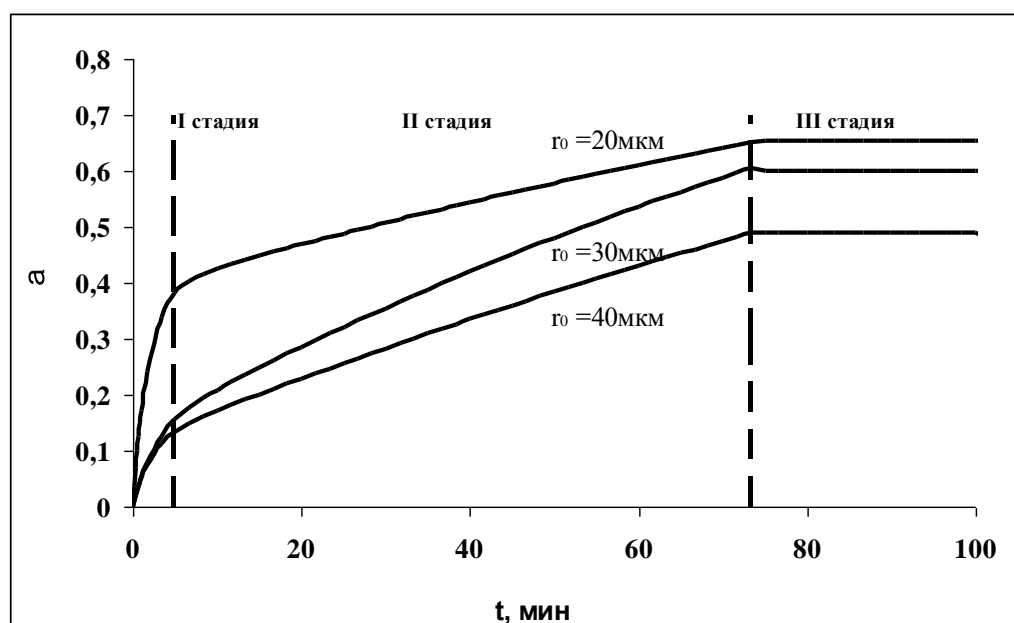


Рис.4. Зависимость доли образования газогидрата пропан-бутановой смеси от времени.

Как один из результатов данной работы было сформулировано техническое предложение – опытно промышленная установка, позволяющая получить частицы льда микронных размеров. В основу принципа функционирования установки легли результаты анализа теоретических и экспериментальных исследований кинетики роста газогидрата из ледяных частиц.

Расчет зависимости массовой доли преобразования льда в газогидрат от времени при различных начальных радиусах частиц льда, показал, что для существенного увеличения скорости роста газогидрата, необходимо использовать частицы льда микронного размера, что сопряжено с рядом практических трудностей. А именно, заморозание капель микронных размеров происходит при температурах порядка -50°C .

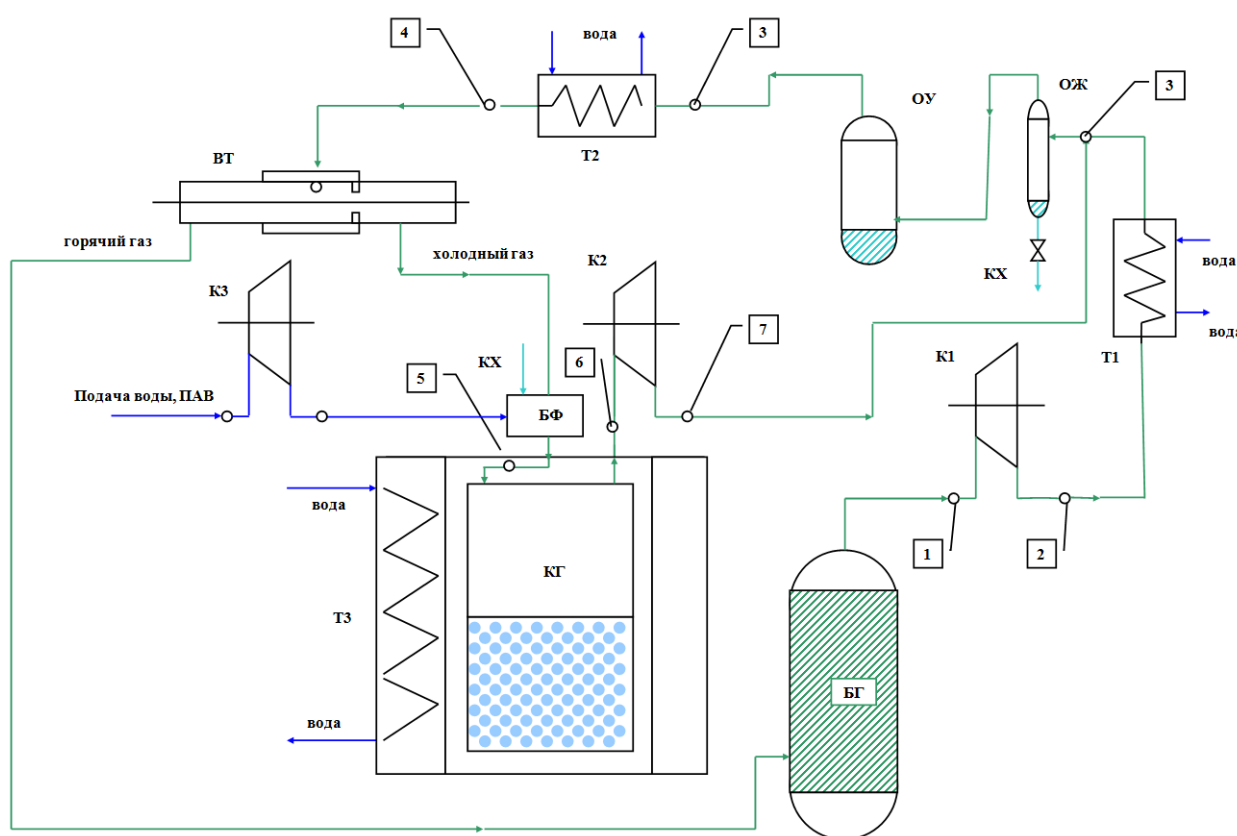


Рис.5. Принципиальная схема установки на трубке Ранка-Хилша.

Условные обозначения: К1, К2, К3, - компрессоры; КХ - концевой холодильник; ОЖ - отделитель жидкости; ОУ - осушительное устройство; Т1, Т2, Т3 - рекуперативные теплообменники; ВТ - вихревая труба; БФ - блок форсунок; КГ - камера гидратации; БГ - расширительный болон с газом.

Далее в главе даны результаты исследования кинетики роста газогидрата в воднонефтяной эмульсии с различным содержанием воды.

Расчет зависимости массовой доли преобразования льда в газогидрат от времени при различных начальных радиусах частиц льда, показал, что для существенного увеличения скорости роста газогидрата, необходимо использовать частицы льда микронного размера, что сопряжено с рядом практических трудностей. А именно, замерзание капель микронных размеров происходит при температурах порядка -50°C .

Основным новационным решением в этой схеме является применение трубки Ранка-Хилша, позволяющей создать отрицательные температуры до -60°C в потоке газа, что необходимо для замерзания капель микронных размеров. И позволяет увеличить скорость гидратообразования за счет отклонения от равновесной температуры гидратообразования.

На рис.6 представлены кривые скорости роста $v_p(P - P_p)$, полученные при обработке экспериментальных данных.

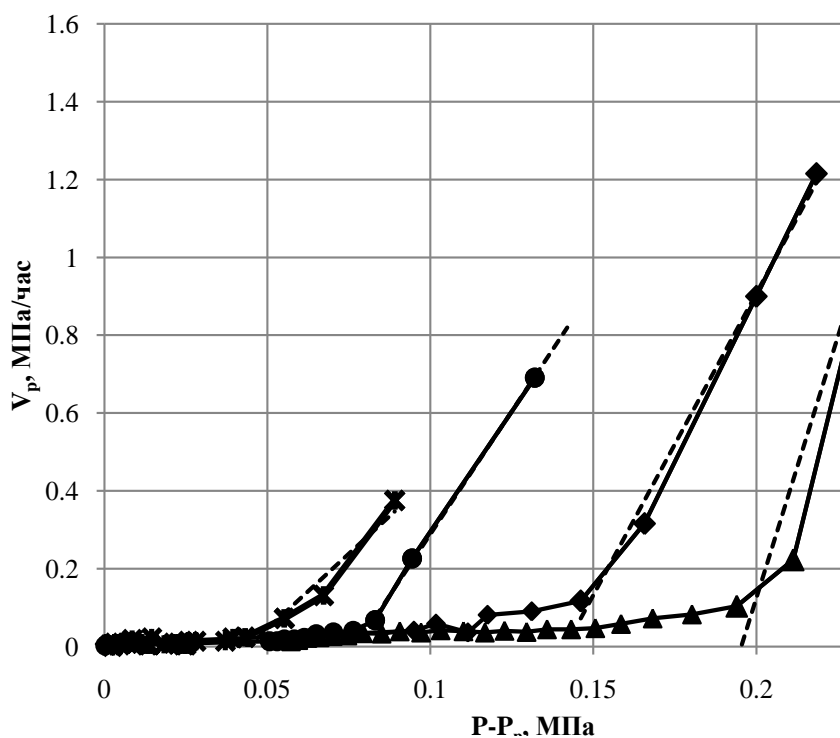


Рис.6. Зависимость скорости роста газогидрата от величины пересыщения $P - P_p$ для воды и эмульсии с различным содержанием нефти.

В таблице 2 представлены результаты расчета кинетического коэффициента роста β , с различным содержанием воды, полученные при обработке экспериментальных. Для учета вклада в кинетический коэффициент величины падения давления за счет растворимости газа в нефти нами были проведены специальные измерения зависимости давления газа в реакторе над нефтью от времени при тех же термобарических условиях.

В экспериментально полученном кинетическом коэффициенте β вклад растворимости был учтен как аддитивная поправка:

$$\beta = \beta_{zz} + (1 - \varphi)\beta_p, \quad (8)$$

где β , β_p - кинетические коэффициенты, полученные в экспериментах с водонефтяной эмульсией и нефтью, соответственно, β_{zz} - кинетический коэффициент только за счет гидратообразования, φ - объемное содержание воды в эмульсии (в долях единицы).

Табл. 2. Значения кинетических коэффициентов роста газогидрата, для воды и эмульсии с различным содержанием воды.

$\varphi, \%$	100	75	50	25	0
$\beta, 1/\text{час}$	26,9	15,6	12,6	7,7	2,5
$\beta_{zz}, \frac{1}{\text{час}}$	26,9	15,0	11,4	5,8	0,0

При определенных термобарических условиях был обнаружен эффект вытеснения газогидрата из эмульсии (что может быть использовано как элемент новой комбинированной технологии предварительной сепарации и эмульгации нефти).

На фотографии бб хорошо видна белая «шапка» выделившегося из эмульсии газогидрата. После отделения газогидрата и выдерживания оставшейся в кювете нефти при атмосферном давлении и комнатной температуре в течение часа до полной диссоциации оставшегося в эмульсии газогидрата и выделения

газа из нефти, определялось объемное содержание оставшейся воды в нефти теплохимическим методом и которое при данном термобарическом режиме составляло менее 15%. (при начальном содержании воды - 75%).

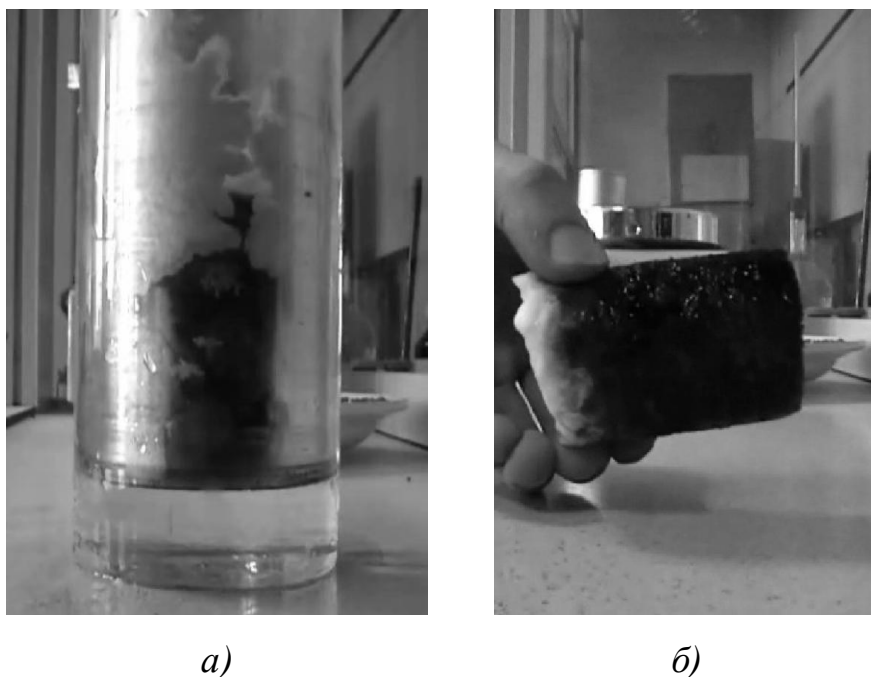


Рис 6. Фотографии газогидрата с объемным содержанием воды 75%, иллюстрирующие эффект вытеснения воды в газогидратной форме.

Обнаруженный нами эффект вытеснения воды объясняется, по-видимому, тем, что при быстром снижении температуры, газ в реакторе при давлении 4 атм. достигает температуры кипения пропана, происходит выделение газа из эмульсии, который захватывает молекулы воды, перенося их к поверхности, при этом, происходит интенсивный рост газогидрата на поверхности эмульсии и стенках реактора.

Давление в реакторе уменьшается за счет газогидратообразования и достигает равновесного значения -1,2 атм., что согласуется с кривой равновесия газогидрата пропана при температуре -10°C .

Таким образом, обнаруженный нами эффект можно рассматривать как элемент новой газогидратной технологии, позволяющей провести предварительную деэмульгацию нефти и одновременно утилизировать попутный нефтяной газ, путем его газогидратации. Учитывая также малый

индукционный период образования газогидрата в эмульсии, применение такой «двойной» технологии увеличит экономическую рентабельность данного способа утилизации нефтяного газа.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Создан экспериментальный стенд и автоматизированная система измерений параметров кинетики роста/диссоциации газовых гидратов. Разработан метод исследования, основанный на расчете кинетических коэффициентов по экспериментально измеренному циклическому падению давления в ячейке реактора гидратообразования.
2. Установлена зависимость кинетических коэффициентов от степени пересыщения, описываемые кусочно-линейными функциями от степени пересыщения. Показано, что кинетические коэффициенты роста газогидрата на основе пропан-бутановой смеси в объемной фазе воды в области положительных температур при больших пересыщениях более, чем в 4 раза превышают таковые при малых пересыщениях.
3. Впервые на основе полученных экспериментальных результатов и известных данных о кристаллической структуре газогидрата предложен метод определения коэффициента диффузии газа в газогидрат. Установлено, что полученные значения коэффициента диффузии совпадают по порядку величины с теоретическими оценками.
4. На основе экспериментально полученных закономерностей и теоретического анализа предложена опытно-промышленная установка для ускоренного роста газогидратов ил ледяных частиц.
5. Впервые исследована кинетика роста газогидрата в водонефтяной эмульсии с различным объемным содержанием воды. Установлено: индукционный период образования газогидрата в эмульсии составляет несколько часов, тогда как в объемной воде – несколько суток; кинетический коэффициент роста газогидрата в эмульсии увеличивается с увеличением содержания воды.

6. Обнаружен ранее неизвестный эффект вытеснения газогидрата из водонефтяной эмульсии.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи в журналах, входящих в перечень, рекомендованных ВАК

1. *Шабаров А.Б., Ширишова А.В., Данько М.Ю.* Экспериментальное исследование газогидратообразования пропан-бутановой смеси. // Вестник ТюмГУ. 2009. №6. С 73-82.
2. *Власов В.А., Заводовский А.Г.и др.* Гидратообразование при термоциклировании образцов дисперсного льда по данным метода ядерного магнитного резонанса// Вестник ТюмГУ 2011 №7. С 73-81.
3. *Шабаров А.Б., Данько М.Ю., Ширишова А.В.* Проектирование установки ускоренного роста газогидрата из ледяных частиц микронного размера в потоке газа// Вестник ТюмГУ. 2011. № 7. С 46-51.
4. *Данько М.Ю. Ширишова А.В.* Рост и диссоциация газогидратов в водонефтяных эмульсиях Известия вузов. Сер. Нефть и газ. 2011. №5. С 95-101.

Другие публикации

5. *Шабаров А.Б., Ширишова А.В., Данько М.Ю. Ермолаев А.С.* Экспериментальная установка для получения и исследования газогидратов // Межотраслевой научно-методологический семинар «Теплофизика, гидродинамика, теплотехника». Сб. статей. Вып.5. Тюмень. ТюмГУ. 2009. С 181-190.
6. *Данько М.Ю.* Разделение водонефтяной эмульсии методом гидратирования для последующей транспортировки попутного нефтяного газа. // Сборник трудов Международной научно-практической конференции «Рациональное использование попутного нефтяного газа. Энергоэффективность в топливно-энергетическом комплексе». Г.Салехард. 2011. С 54.

