



УДК 622.279.72:548.562

## Расчет эффективности одно- и многокомпонентных антигидратных реагентов

**Е.П.ЗАПОРОЖЕЦ, Н.А.ШОСТАК**

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия

Для решения многих технологических и технических задач в нефтяной, газовой и химической промышленности, связанных с гидратообразованием и применением антигидратных химических реагентов, требуется рассчитывать необходимые термобарические диапазоны, в которых от действия реагентов не образуются гидраты или происходит их диссоциация. Для расчетов антигидратных воздействий реагентов необходимо также определять антигидратную эффективность химических реагентов и выбирать лучший из них. В зависимости от цели их применения – для предотвращения образования и (или) ликвидации гидратов – составляют реагенты, состоящие из нескольких химических компонентов. Это требует расчетов оптимальных концентраций и расходов, а также интенсивности (скорости) диссоциации гидратов от действия реагентов.

В настоящей статье представлен аналитический метод определения эффективности антигидратных химических реагентов, содержащих один или несколько компонентов из классов химических соединений – спиртов, солей, кислот, соединений азота и кислорода. С его помощью можно определять снижение температуры гидратообразования от действия реагентов, рассчитывать основные параметры антигидратной эффективности реагентов в зависимости от компонентных составов газа-гидратообразователя и фазового состояния гидратообразующей системы, подбирать типы химических компонентов и их количество в многокомпонентных реагентах, т.е., составлять новые рецептуры последних. Метод может быть использован для экспресс-оценки эффективности антигидратных химических реагентов по критериальному признаку для практического применения в нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности.

**Ключевые слова:** абсорбция; антигидратный реагент; газо-водяная система; гидрат; гидратообразование; концентрация реагента; температура кристаллизации

**Как цитировать эту статью:** Запорожец Е.П. Расчет эффективности одно- и многокомпонентных антигидратных реагентов / Е.П.Запорожец, Н.А.Шостак // Записки Горного института. 2019. Т. 238. С. 423-429. DOI: 10.31897/PMI.2019.4.423

**Введение.** Предупреждение образования и ликвидация техногенных гидратов, а также добывча газа из природных гидратов связаны с применением антигидратных химических реагентов (далее – реагентов). В связи с разнообразием реагентов, различающихся как по классам химических веществ (например, растворам спиртов, солей, щелочей и кислот), так и по их смесям, возникает проблема их выбора в зависимости от: эффективности, концентрации (в растворах), взаимосовместимости, совместимости с контактирующими средами (углеводородами и сопутствующими им компонентами, например,  $H_2S$ ,  $CO_2$  и пр., минерализованными пластовыми водами).

Для решения этой проблемы требуются расчеты:

- антигидратной эффективности химических реагентов;
- оптимальных концентраций и расходов реагентов в зависимости от цели их применения;
- антигидратных воздействий реагентов, состоящих из нескольких химических компонентов, и составление их рецептур;
- действия реагентов на интенсивность диссоциации гидратов.

Для решения этих задач разработан аналитический метод определения эффективности реагентов, содержащих один или несколько компонентов из классов химических соединений – спиртов, солей, кислот, соединений азота и кислорода. Он может быть использован для экспресс-оценки при применении реагентов в нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности. В методе сделаны следующие допущения и ограничения: вода в исходной гидратообразующей системе находится в парообразной, жидкой и (или) твердой фазе; от действия реагента на систему ее равновесное давление гидратообразования остается постоянным, изменяется только равновесная температура.

**Равновесные термические условия образования и существования гидратов при воздействии реагентов.** Реагент, вводимый в гидратообразующую систему, абсорбирует водный ком-



понент из ее паровой, жидкой и (или) твердых фаз. В результате этого образуется новая система, состоящая из газо-паровой фазы с уменьшенным содержанием водного компонента и реагента, разбавленного водой, от исходной концентрации  $X$  до концентрации  $X_r$ :

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

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

В случае предупреждения образования гидратов количество абсорбированной реагентом воды рассчитывается из выражения:

$$m_w = m_{w_i} + V(\Omega_1 - \Omega_2), \quad (2)$$

где  $m_{w_i}$  – масса воды в жидкой и (или) твердой фазах в исходной системе, кг;  $V$  – количество газа в системе, м<sup>3</sup>;  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  – содержание (кг/м<sup>3</sup>) паров воды в газе при давлении  $P_h$ , Па, и, соответственно, при температурах  $T_0$  и  $T_{h,n}$ , К. Величины  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  определяют по соответствующим графическим зависимостям или уравнениям равновесного влагосодержания в газах [14].

Количество абсорбированной реагентом воды из диссоциирующего гидрата (при его разложении от действия реагента) рассчитывается из выражения:

$$m_w = m_h \omega, \quad (3)$$

где  $m_h$  – масса гидрата (принимается по факту его содержания в системе), кг;  $\omega$  – массовая доля воды в гидрате.

Точные значения величин  $\omega$  определяются по методике [2] в зависимости от типов гидратов, компонентного состава газов-гидратообразователей, гидратных чисел, молярных масс и плотностей. Поскольку эти расчеты сложны, для упрощения принимаем  $\omega \approx 0,9$ . Эта величина приемлема для инженерных расчетов с точностью до 5 %.

В новой системе из-за поглощения реагентом воды равновесная температура гидратообразования уменьшается от величины в исходной системе  $T_h$  в сторону более низкой температуры в новой системе  $T_{h,n}$  на величину  $\Delta T$  (рис.1).

В связи с тем, что барические условия в исходной и новой системах одинаковы ( $P_h = \text{const}$ ), величина снижения равновесной температуры гидратообразования зависит только от концентрации реагента:  $\Delta T = f(X_r)$ .

В обеих системах процессы гидратообразования идентичны – кристаллогидраты образуются из молекул газов, адсорбированных льдоподобными ассоциатами молекул воды [3]. В свою очередь,

процессы образования таких ассоциатов в кристаллогидратах исходной и новой систем подобны процессам кристаллизации чистой воды при температуре  $T_w$  и воды в растворе реагента с более низкой температурой  $T_r$ . Исходя из этого подобия, величины снижения температур можно записать в виде:

$$T_h - T'_{h,n} \approx T_w - T_r = \Delta T. \quad (4)$$

Температура кристаллизации воды  $T_w$  не является постоянной. Она зависит от давления  $P_h$  и типа газа над ней:

$$T_w = 273,16 - \frac{M_a}{M_g} (0,0731 P_{hw} + 0,0002 P_{hw}^2), \quad (5)$$

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

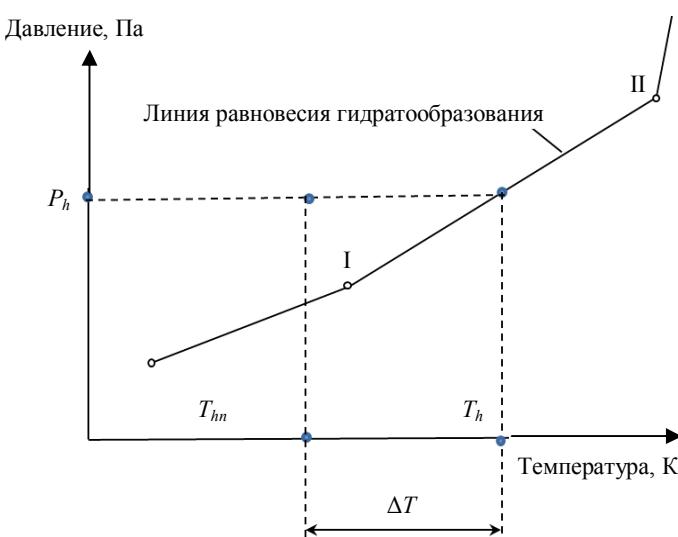


Рис.1. Изменение термических условий образования гидратов



Расчет величины  $T_w$  с точностью до 0,01 К по уравнению (5) может выполняться в диапазоне давлений  $P_h = 0,00061173 - 212,9$  МПа.

Величину температуры замерзания водного раствора реагента, состоящего из одного или нескольких химических компонентов, рассчитывают по формуле

$$T_r = \sum_{i=1}^m X_{r_i} T_{r_i}, \quad (6)$$

где  $X_{r_i}$  – массовая концентрация  $i$ -го компонента;  $T_{r_i}$  – температура кристаллизации воды в разбавленном реагенте, содержащем  $i$ -й компонент.

Точные значения  $T_{r_i}$  определяются по справочным данным [7-10, 15] или по зависимости

$$T_{r_i} = \alpha X_{r_i}^2 + \beta X_{r_i} + \gamma, \quad (7)$$

где  $\alpha, \beta, \gamma$  – коэффициенты для некоторых химических компонентов с концентрацией  $X_{r_i}$  в диапазонах, указанных в табл.1.

Таблица 1  
Коэффициенты для химических компонентов

Наименование реагента	Концентрация реагента в растворе $X_{r_i}$ , мас. %	Коэффициенты		
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Спирты				
Метанол	0,10-0,60	-138,93	-40,15	271,89
Этанол	0,025-0,719	-10,40	-70,26	275,93
Пропанол	0,08-0,65	28,83	-63,80	274,40
Этиленгликоль	0,02-0,663	-160,62	11,44	270,20
Диэтиленгликоль	0,02-0,62	-131,77	13,14	271,73
Триэтиленгликоль	0,02-0,50	-101,47	7,41	272,16
Пропиленгликоль	0,05-0,59	-153,29	16,51	269,72
Глицерин	0,050-0,667	-116,58	14,74	270,78
Соли				
Хлорид лития	0,05-0,25	-1130,70	19,79	270,55
Хлорид магния	0,014-0,206	-840,22	16,46	271,84
Хлорид натрия	0,015-0,224	-212,97	-45,24	272,86
Хлорид кальция	0,059-0,284	-840,90	126,63	263,66
Нитрат кальция	0,02-0,35	-102,86	-16,29	272,86
Перманганат кальция	0,05-0,42	-295,6	48,35	269,16
Кислоты				
Азотная кислота	0,02-0,33	-332,73	-14,39	271,75
Серная кислота	0,04-0,38	-618,46	50,86	269,68
Соляная кислота	0,012-0,239	-479,60	57,50	269,69
Уксусная кислота	0,065-0,555	-15,27	-31,92	273,29
Соединения азота				
Аммиак	0,02-0,33	-937,69	28,37	268,27
Моноэтаноламин	0,10-0,50	-480,14	122,40	262,47
Диэтаноламин	0,10-0,50	-153,57	30,64	269,65
Триэтаноламин	0,10-0,60	-158,93	50,54	268,65
Соединения кислорода				
Гидрооксид калия	0,02-0,32	-670,91	25,91	270,26
Гидрооксид натрия	0,02-0,19	-498,06	-46,32	272,43
Пероксид водорода	0,05-0,50	-87,73	-65,31	274,14
Формальдегид	0,015-0,250	-29,81	-57,01	273,12

Рассчитанные значения величин снижения температур  $\Delta T$  по формуле (4) от воздействия водных растворов реагентов представлены в виде графических зависимостей (рис.2, 3).

В некоторых растворах реагентов температура кристаллизации воды не имеет строго фиксированных значений. Отмечают [9] температуры появления первых кристаллов и полного затвердевания. Зависимость (7) предназначена для расчета температуры появления первых кристаллов.

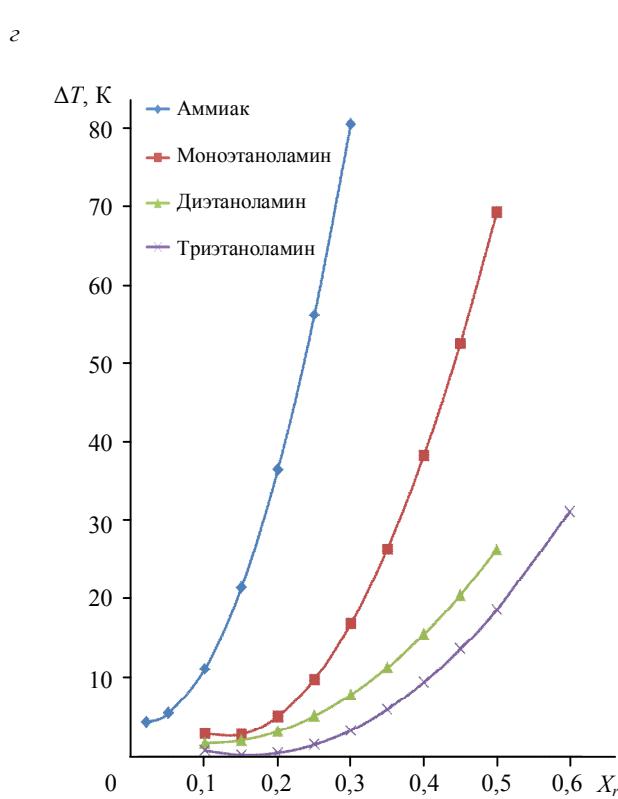
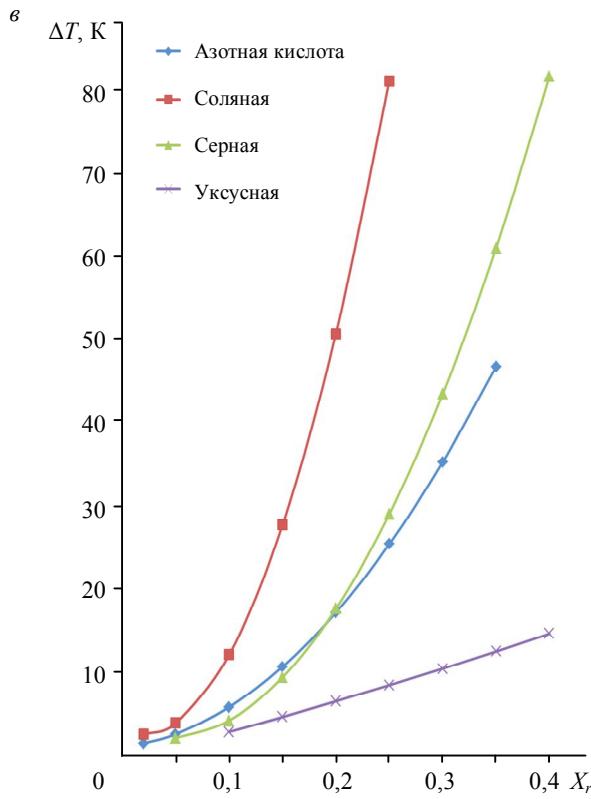
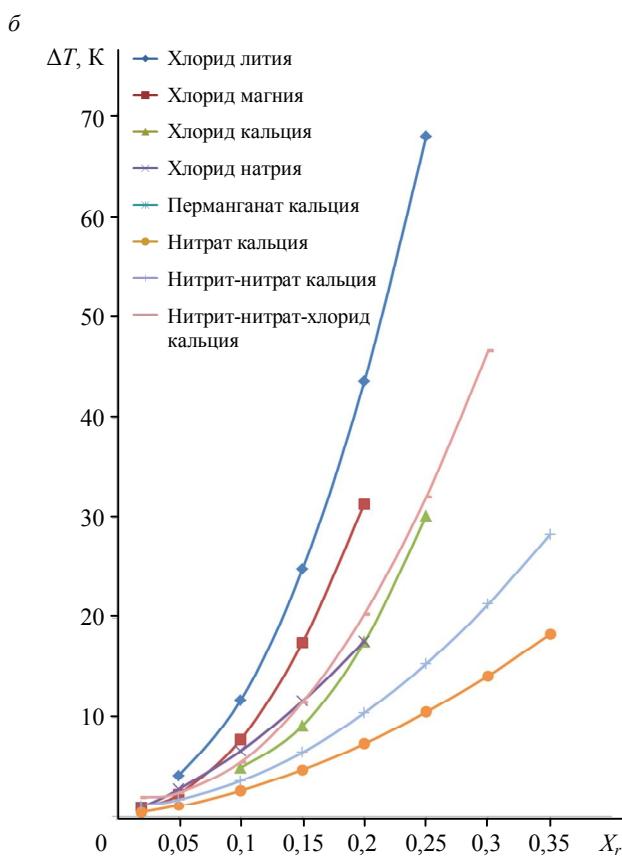
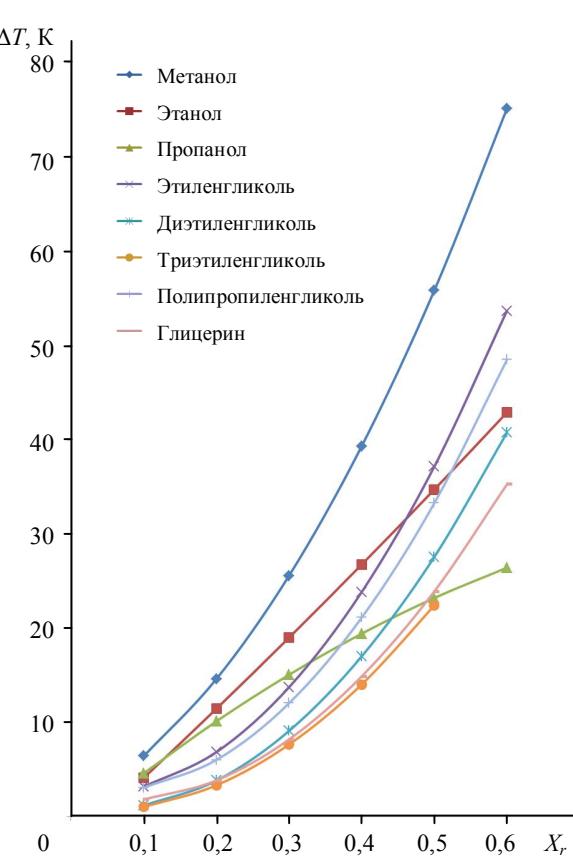


Рис.2. Снижение температуры образования гидратов  $\Delta T$  от воздействия водных растворов спиртов (а), солей (б), кислот (в), соединений азота (г) с концентрацией  $X_r$



Разница между этими температурами возрастает до 5-7 °С с увеличением концентрации реагента  $X_r$  в растворе.

В выражении (4)  $T_h$  – равновесная температура гидратообразования в системе газ – вода рассчитывается по методике [4]. Для системы индивидуальный газ – вода в первом диапазоне (слева направо) до квадрупольной точки I (см. рис.1) рассчитывается по формуле

$$T_{i_1} = \left( \frac{P_1}{a} \right)^{\frac{1}{b}}, \quad (8)$$

где  $a, b$  – коэффициенты (табл.2).

Во втором диапазоне между квадрупольными точками I и II (см. рис.1) – по формуле

$$T_{i_2} = \frac{\ln\left(\frac{P_2}{c}\right)}{d}, \quad (9)$$

где  $e = 2,718$  – основание натурального логарифма;  $c, d$  – коэффициенты (табл.2).

Характер изменения линии равновесия гидратообразующей системы многокомпонентный газ – вода идентичен линиям равновесия систем индивидуальные газы – вода, и ее текущие координаты имеют вид

$$T_h = \sum_{i=1}^n Y_i T_{i_1} + \sum_{i=1}^n Y_i T_{i_2}, \quad (10)$$

где  $Y_i$  – мольная доля гидратообразующего компонента;  $n$  – число гидратообразующих компонентов.

**Определение эффективности реагентов.** Антигидратная эффективность реагентов оценивается по критерию для:

- однокомпонентного реагента

$$\eta_{r_i} = \frac{T_w - T_{r_i}}{T_h}; \quad (11)$$

- многокомпонентного реагента

$$\eta_r = \frac{T_w - T_r}{T_h}. \quad (12)$$

Если  $\eta_r = 0$  – реагент в системе отсутствует;  $\eta_r > 0$  – реагент в системе присутствует, причем чем больше величина, тем он эффективнее.

Например, критерий эффективности химического реагента, состоящего из водного раствора одного антигидратного реагента – метанола, имеющего массовую концентрацию  $X_1 = 0,6$ , в гидратообразующей системе вода – метан:

- в 1-м диапазоне фазового состояния (см. рис.1) при  $P_h = 2,3 \cdot 10^6$  Па составляет

$$\eta_r = \frac{T_w - T_{r_i}}{T_h} = \frac{273 - 198}{272} = 0,28;$$

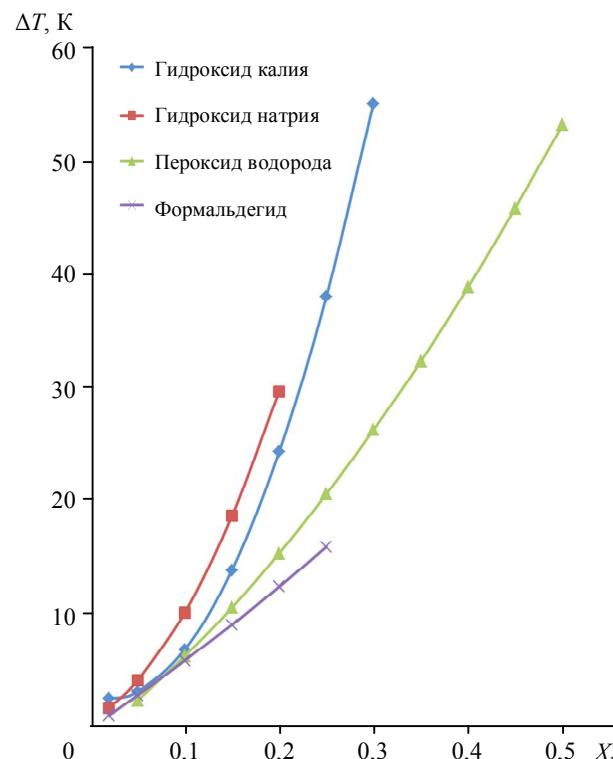


Рис.3. Снижение температуры  $\Delta T$  образования гидратов от воздействия водных растворов соединений кислорода с концентрацией  $X_r$

Таблица 2

Численные значения коэффициентов  $a, b, c$  и  $d$

Газ	$a$	$b$	$c$	$d$
Метан	$4 \cdot 10^{-17}$	9,3415	$10^{-7}$	0,1128
Этан	$3 \cdot 10^{-26}$	12,8130	$6 \cdot 10^{-10}$	0,1256
Пропан	$2 \cdot 10^{-28}$	13,4980	$8 \cdot 10^{-10}$	0,1281
<i>i</i> -бутан	$2 \cdot 10^{-32}$	15,0760	$8 \cdot 10^{-20}$	0,2052
Диоксид углерода	$10^{-21}$	11,0890	$3 \cdot 10^{-20}$	0,2078
Сероводород	$10^{-23}$	11,4690	$2 \cdot 10^{-8}$	0,1064
Азот	$2 \cdot 10^{-12}$	7,7171	$10^{-5}$	0,1015
Аргон	$8 \cdot 10^{-12}$	7,4047	$10^{-7}$	0,1168
Криптон	$5 \cdot 10^{-26}$	12,8900	$2 \cdot 10^{-6}$	0,0990
Ксенон	$2 \cdot 10^{-24}$	11,8380	$3 \cdot 10^{-7}$	0,0993



- во 2-м диапазоне фазового состояния (см. рис. 1) при давлении  $P_h = 4,0 \cdot 10^6$  Па составляет

$$\eta_r = \frac{T_w - T_{r_i}}{T_h} = \frac{272 - 198}{278} = 0,27.$$

Критерий эффективности водного раствора ингибитора массовой концентрацией  $X = 0,6$ , состоящего из двух антигидратных реагентов – метанола ( $X_1 = 0,4$ ) и аммиака ( $X_2 = 0,2$ ):

- в 1-м диапазоне фазового состояния (см. рис.1) при давлении  $P_h = 2,3 \cdot 10^6$  Па составляет

$$\eta_r = \frac{T_w - T_{r_i}}{T_h} = \frac{273 - 140}{272} = 0,49;$$

- во 2-м диапазоне фазового состояния (см. рис.1) при давлении  $P_h = 4,0 \cdot 10^6$  Па составляет

$$\eta_r = \frac{T_w - T_{r_i}}{T_h} = \frac{272 - 140}{278} = 0,47.$$

Из результатов расчетов следует, что эффективность однокомпонентного реагента – 60 % водного раствора метанола – примерно одинакова в обоих диапазонах фазового состояния системы вода – метан, а эффективность двухкомпонентного реагента, состоящего из водного раствора метанола (40 %) и аммиака (20 %), превышает в 1,75 раза эффективность однокомпонентного в обоих диапазонах фазового состояния системы вода – метан.

Для определения эффективности индивидуальных реагентов можно пользоваться графическими зависимостями на рис.2, 3. Подбирая индивидуальные реагенты и используя (6) и (12), возможно составлять эффективные многокомпонентные реагенты. При этом необходимо учитывать химическое взаимовлияние реагентов различных классов, например, негативное сочетание солей и кислот.

**Верификация.** Соответствие разработанного метода определения эффективности реагентов устанавливалось из сравнения расчетных величин  $\Delta T$  с известными экспериментальными. Результаты сравнения представлены в табл.3.

Таблица 3

Величины  $\Delta T$ , полученные расчетным путем и известные из литературных источников

Антигидратный реагент	Концентрация водного раствора, мас. %	$\Delta T$ , К		Литературный источник	Расхождение, %
		Расчет	Эксперимент		
Метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )	0,10	5,7	5,5	[11]	3,6
	0,27	22,0	21,0	[11]	4,7
	0,60	57,9	60,0	[6]	3,6
Этиленгликоль [ $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ]	0,10	2,9	3,0	[12]	3,4
	0,40	19,7	19,0	[6]	3,6
	0,60	43,7	42,0	[1]	4,0
Триэтиленгликоль [ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2(\text{OH})_2$ ]	0,20	3,6	3,5	[12]	2,8
	0,60	37,3	36,0	[1]	3,5
Хлорид лития ( $\text{LiCl}$ )	0,15	23,3	23,0	[1]	1,3
Хлорид магния ( $\text{MgCl}_2$ )	0,11	8,7	8,5	[13]	2,3
	0,15	20,1	21,0	[1]	5,0
Хлорид кальция ( $\text{CaCl}_2$ )	0,10	5,3	5,5	[5]	4,1
	0,20	17,4	17,0	[1]	2,3

Из сравнения расчетных и известных величин  $\Delta T$  от воздействия реагентов различных концентраций видно, что расхождение этих величин не превышает 5 %, что приемлемо для инженерных расчетов.

**Заключение.** С помощью разработанного метода определения эффективности антигидратных химических реагентов возможно:

- определять снижение температуры гидратообразования от воздействия реагентов;



- рассчитывать основные параметры антигидратной эффективности реагентов в зависимости от компонентных составов газа-гидратообразователя и фазового состояния гидратообразующей системы;
- подбирать типы химических компонентов и их количество в многокомпонентных реагентах, т.е. составлять их новые рецептуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Добыча, подготовка и транспорт природного газа и конденсата: Справочное руководство в 2 т. / Под ред. Ю.П.Коротаева, Р.Д.Маргулова. Т. 1. М.: Недра, 1984. 360 с.
2. Запорожец Е.П. Метод расчета параметров образования гидратов из многокомпонентных газов / Е.П.Запорожец, Н.А.Шостак // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 9. С. 1389-1395. DOI: 10.1134/S0036024416090338
3. Запорожец Е.П. Особенности гидратообразования одно- и многокомпонентных газов / Е.П.Запорожец, Н.А.Шостак // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2016. Т. 15. № 20. С. 232-239. DOI: 10.15593/2224-9923/2016.20.3
4. Запорожец Е.П. Метод расчета равновесных термобарических условий образования или диссоциации гидратов в многокомпонентных смесях / Е.П.Запорожец, Н.А.Шостак // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2017. № 6. С. 54-57.
5. Калачева Л.П. Изучение влияния минерализации пластовой воды на процесс гидратообразования природных газов месторождений востока Сибирской платформы / Л.П.Калачева, И.И.Рожин, А.Ф.Федорова // SOCAR Proceedings. 2017. № 2. Р. 56-61. DOI: 10.5510/OGP20170200315
6. Ступин Д.Ю. Экспериментальное изучение условий гидратообразования газовых смесей «метан-этан-пропан» в присутствии водных растворов метанола / Д.Ю.Ступин, А.П.Селезнев, В.А.Истомин // Научные труды ВНИИГАЗа. Техника и технология переработки газа и конденсата. 1990. С. 68-79.
7. Experimental and thermodynamic modelling of systems containing water and ethylene glycol: Application to flow assurance and gas processing / H.Haghghi, A.Chapoy, R.Burgess, B.Tohidi // Fluid Phase Equilibria. 2009. Vol. 276. Iss. 1. P. 24-30. DOI: 10.1016/j.fluid.2008.10.006
8. Haghghi H. Phase equilibria modelling of petroleum reservoir fluids containing water, hydrate inhibitors and electrolyte solutions: Submitted for the degree of Doctor of Philosophy in Petroleum Engineering. Heriot-Watt University, 2009. 187 p.
9. General Chemistry: Principles and Modern Applications: 11th Edition / R.H.Petrucci, F.G.Herring, J.D.Madura, C.Bissonnette. Pearson Canada Inc., 2016. 1496 p.
10. Khalfaoui B. Thermodynamic properties of water + normal alcohols and vapor-liquid equilibria for binary systems of methanol or 2-propanol with water / B.Khalfaoui, A.H.Meniai, R.Borja // Fluid Phase Equilibria. 1997. Vol. 127. Iss. 1-2. P. 181-190. DOI: 10.1016/S0378-3812(96)03129-9
11. Mohammadi A.H. Phase Equilibria of Methane Hydrates in the Presence of Methanol and/or Ethylene Glycol Aqueous Solutions / А.Н. Махмади, Д. Ричон // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2010. Vol. 49. Iss. 2. P. 925-928. DOI: 10.1021/ie901357m
12. Mohammadi A.H. Gas Hydrate Phase Equilibrium in Methane + Ethylene Glycol, Diethylene Glycol, or Triethylene Glycol + Water System / А.Н.Махмади, Д.Ричон // Journal of Chemical & Engineering Data. 2011. Vol. 56. Iss. 12. P. 4544-4548. DOI: 10.1021/je2005038
13. Najibi H. Phase equilibria of carbon dioxide clathrate hydrates in the presence of methanol/ethylene glycol + single salt aqueous solutions: Experimental measurement and prediction / H.Najibi, Z.Kamali, A.H.Mohammadi // Fluid Phase Equilibria. 2013. Vol. 342. P. 71-74. DOI: 10.1016/j.fluid.2013.01.001
14. Rabinovich V.A. Moist gases: thermodynamic properties / V.A.Rabinovich, V.C.Beketov. New York: Begell House Inc., 1995. 294 p.
15. Solid-liquid phase diagram for ethylene glycol + water / D.R.Cordray, L.R.Kaplan, P.M.Woysiesjes, T.F.Kozak // Fluid Phase Equilibria. 1996. Vol. 117. Iss. 1-2. P. 146-152. DOI: 10.1016/0378-3812(95)02947-8

**Авторы:** Е.П.Запорожец, д-р техн. наук, профессор, zep1945@inbox.ru (Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия), Н.А.Шостак, канд. техн. наук, доцент, nikeith@mail.ru (Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия).

Статья поступила в редакцию 12.12.2018.

Статья принята к публикации 23.05.2019.