

Научная статья

УДК 538.911:622.279.72

DOI 10.25205/2541-9447-2024-19-4-55-61

О некоторых особенностях равновесных условий образования и диссоциации гидратов сжиженных газов

Никита Андреевич Шостак¹
Михаил Анатольевич Самарин

Кубанский государственный технологический университет
Краснодар, Россия

¹nikeith@mail.ru

Аннотация

Рассмотрены особенности равновесных условий образования и диссоциации гидратов сжиженных газов. Приведены некоторые известные экспериментальные данные о равновесных условиях гидратообразования для углеводородных систем. Описан разработанный метод расчета равновесных термобарических параметров образования гидратов из смеси сжиженных газов.

Ключевые слова

газы, конденсатогидраты, сжиженные газы, фазовые переходы

Для цитирования

Шостак Н. А., Самарин М. А. О некоторых особенностях равновесных условий образования и диссоциации гидратов сжиженных газов // Сибирский физический журнал. 2024. Т. 19, № 4. С. 55–61. DOI 10.25205/2541-9447-2024-19-4-55-61

About Some Features of the Equilibrium Conditions of Formation and Dissociation of Liquefied Gases Hydrates

Nikita A. Shostak¹, Mikhail A. Samarin

Kuban State Technological University, Krasnodar,
Russian Federation

¹nikeith@mail.ru

Abstract

The article discusses the features of the equilibrium conditions for the formation and dissociation of liquefied gas hydrates. Some known experimental data on the equilibrium conditions of hydrate formation for hydrocarbon systems are presented. The method developed by the authors for calculating the equilibrium thermobaric parameters of the formation of hydrates from a mixture of liquefied gases is described.

Keywords

gases, condensate hydrates, liquefied gases, phase transitions

© Шостак Н. А., Самарин М. А., 2024

For citation

Shostak N. A., Samarin M. A. About some features of the equilibrium conditions of formation and dissociation of liquid gases hydrates. *Siberian Journal of Physics*, 2024, vol. 19, no. 4, pp. 55–61 (in Russ.). DOI 10.25205/2541-9447-2024-19-4-55-61

Введение

Важным приложением физики конденсированного состояния являются сопряженные с гидратообразованием особенности разработки нефтегазоконденсатных месторождений, а также применение сжиженных природных и попутных нефтяных газов в промышленности и быту. В отличие от довольно подробно изученных аспектов образования газовых гидратов (иногда именуемых газогидратами) [1; 2; 6] описание гидратов сжиженных газов (которые авторами по аналогии предлагается именовать конденсатогидратами) носит крайне скудный и фрагментарный характер [1–6]. При этом наряду с газообразными сжиженные в присутствии молекул воды также образуют гидраты, нарушающие технологические процессы добычи, транспортировки и переработки углеводородного сырья.

В рамках данной статьи предпринята попытка описания процессов образования и диссоциации конденсатогидратов, а также предложен способ определения равновесных термобарических параметров их образования из смеси сжиженных газов, который может быть использован в практических приложениях фазовых переходов.

Общие принципы образования и диссоциация гидратов сжиженных газов

Гидраты сжиженных газов образуются с момента появления центров кристаллизации, которые, в свою очередь, обычно формируются на поверхности раздела фаз «вода – сжиженный газ» или «сжиженный газ – влажный газ» [1; 4; 5]. Известно [2], что образование гидратов в жидких углеводородах происходит медленнее, чем в газах. Для начала процесса образования гидратов в жидких углеводородах в условиях фазового равновесия требуется время на образование зародышей кристаллов. При отрицательных температурах после появления мелких кристаллов гидраты формируются быстрее.

Диаграмма состояния, свойственная всем гидратообразующим системам, представлена на рис. 1.

Указанные на рис. 1 линии равновесия ограничивают следующие области состояния системы:

- I – «газообразный гидратообразователь – вода»;
- II – «жидкий гидратообразователь – вода»;
- III – «гидрат – жидкий гидратообразователь»;
- IV – «гидрат – газообразный гидратообразователь»;
- V – «лед – газообразный гидратообразователь».

Согласно правилу фаз Гиббса: максимальное число фаз для системы из двух компонентов «гидратообразователь – вода» равно четырем, когда система не имеет ни одной степени свободы (нонвариантная система) [1; 2]. Такие условия возникают в точках В и С. В точке В сосуществуют четыре фазы: лед, гидрат, вода, гидратообразователь. В точке С – также четыре фазы: гидрат, вода, жидкий гидратообразователь, газ. Этим состояниям системы отвечают строго определенные значения температуры и давления. Трехфазные состояния системы определяются кривыми равновесия, поскольку в этом случае имеется только одна степень связи, что обуславливает единственно возможную функциональную связь между давлением и температурой.

Из диаграммы видно, что гидратная фаза может существовать только в областях III и IV. В IV области образуются гидраты из системы «газообразный гидратообразователь – вода». В области III – из системы «жидкий гидратообразователь – вода». Если учесть, что обе обла-

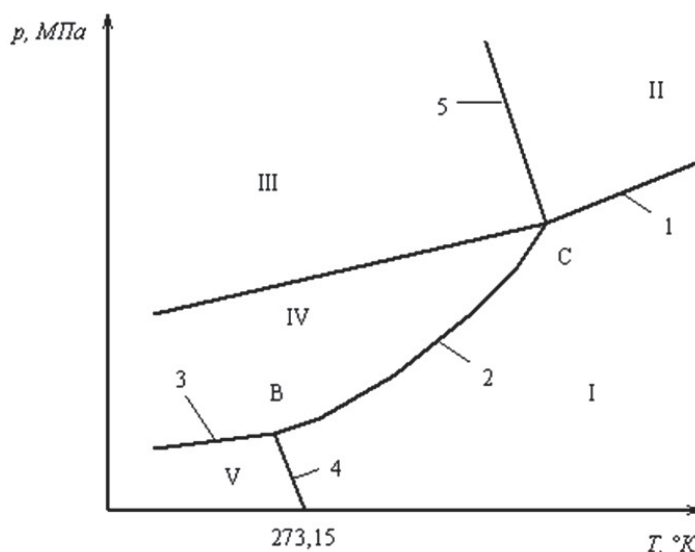


Рис. 1. Диаграмма состояния гидратообразующей системы:

1 – кривая упругости паров гидратообразователя, насыщенного парами воды; 2 – кривая фазового равновесия образования гидратов в системе «газообразный гидратообразователь – вода»; 3 – кривая фазового равновесия образования гидратов в системе «газообразный гидратообразователь – лед» или «газообразный гидратообразователь – переохлажденная вода»; 4 – кривая понижения температуры замерзания воды в результате растворения в ней гидратообразователя; 5 – кривая зависимости критической температуры разложения гидратов от давления

Fig. 1. Diagram of the state of the hydrate-forming system:

1 – the curve of elasticity of vapors of a hydrate forming agent saturated with water vapor; 2 – the curve of phase equilibrium of hydrate formation in the system «gaseous hydrate forming agent – water»; 3 – the curve of phase equilibrium of hydrate formation in the system «gaseous hydrate forming agent – ice» or «gaseous hydrate forming agent – supercooled water»; 4 – the curve of lowering the freezing point of water as a result of dissolution of the hydrate forming agent in it; 5 – the curve of dependence of the critical temperature of hydrate decomposition on pressure

сти смежные, то, по существу, они представляют одну общую зону существования гидратов. Стоит отметить, что при определенном изменении температуры и давления система «гидрат – газообразный гидратообразователь» может переходить из области IV в область III (и обратно) без изменения состава гидратной фазы. Изменение претерпевает состояние существующего в равновесии с гидратом гидратообразователя: в области III он существует в жидкой фазе, в области IV – в газообразной. Таким образом, гидратная фаза может возникать как в системе «газообразный гидратообразователь – вода», так и в системе «жидкий гидратообразователь – вода».

В отличие от обычных природных газов выделение гидратов в жидкой фазе углеводородных газов сопровождается увеличением давления системы (в замкнутом объеме). При этом, как и в природных газах, в этом случае выделяется теплота, повышающая температуру системы. Поскольку объем системы остается постоянным, увеличение температуры в системе приводит к росту давления. Разложение гидратов жидкой фазы углеводородных газов сопровождается уменьшением объема и снижением давления.

Таким образом, для образования гидратов в жидких углеводородах по сравнению с газообразными (линии 1 и 3 на рис. 2) требуются более высокое давление и более низкие температуры [6; 8]. Кривая 2 (рис. 2) характеризует упругость насыщенных паров пропана. Выше нее пропан находится в жидком, а ниже – в газообразном состоянии.

В более широком диапазоне термобарических условий, соответствующем жидкому состоянию углеводородных гидратообразующих компонентов, получены кривые равновесия фаз «вода (лед) – гидрат – углеводороды (газ, жидкость)» [5], представленные на рис. 3.

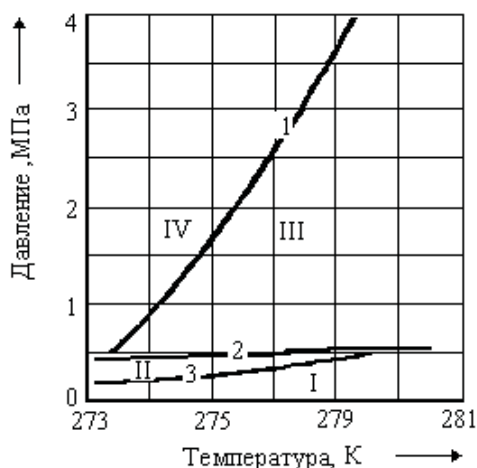


Рис. 2. Диаграмма состояния системы «пропан – вода»:

I – газообразный пропан + вода; II – гидрат + газообразный пропан; III – жидкий пропан + вода;
IV – гидрат + жидкий пропан

Fig. 2. Diagram of the state of the «propane – water» system:

I – gaseous propane + water; II – hydrate + gaseous propane; III – liquid propane + water; IV – hydrate + liquid propane

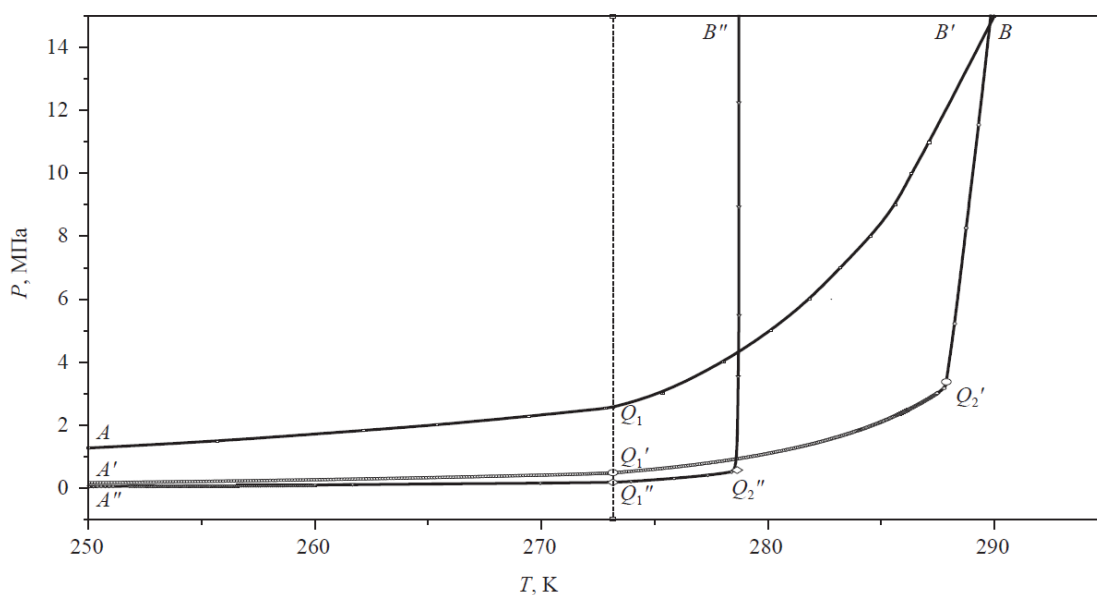


Рис. 3. Кривые фазового равновесия системы «вода – гидрат – углеводороды»:

$AQ_1, A'Q_1', A''Q_1''$ – «лед – гидрат – газ (метан, этан, пропан)»; Q_1B – «вода – гидрат – газ (метан)»; $Q_1'Q_2', Q_1''Q_2''$ – «вода – гидрат – газ (этан, пропан)»; $Q_2'B', Q_2''B''$ – «вода – гидрат – жидкий углеводород (этан, пропан)»

Fig. 3. Phase equilibrium curves of the «water – hydrate – hydrocarbons» system:

$AQ_1, A'Q_1', A''Q_1''$ – «ice – hydrate – gas (methane, ethane, propane)»; Q_1B – «water – hydrate – gas (methane)»; $Q_1'Q_2', Q_1''Q_2''$ – «water – hydrate – gas (ethane, propane)»; $Q_2'B', Q_2''B''$ – «water – hydrate – liquid hydrocarbon (ethane, propane)»

При этом на рис. 3 показаны следующие нижние квадрупольные точки:

- Q_1 – гидрат метана (273,14 К; 2,5719 МПа);
- Q_1' – гидрат этана (273,15 К; 0,4835 МПа);
- Q_1'' – гидрат пропана (273,15 К; 0,1715 МПа).

Верхние квадрупольные точки:

- Q_2' – гидрат этана (287,89 К; 3,3716 МПа);
- Q_2'' – гидрат пропана (278,60 К; 0,5804 МПа).

При этом вертикальная штриховая линия соответствует температуре в тройной точке воды.

Способ определения равновесных термобарических параметров образования гидратов из смеси сжиженных газов

В связи с тем, что в процессе добычи, сбора, транспортировки и переработки углеводородного сырья стоит задача недопущения образования гидратов, так как это приводит к нарушению технологического процесса, задача выработки способа определения условий, при которых начнется гидратообразование, является важной с технологической точки зрения.

Разработан обобщенный способ определения равновесных термобарических параметров образования гидратов из смеси сжиженных газов [8]. Способ включает определение компонентного состава и температуры гидратообразующей смеси, давления образования в ней гидратов каждого компонента и смеси по расчетным формулам с использованием в них определяемых опытным путем коэффициентов.

Давление образования гидратов каждого компонента смеси определяют по формуле:

$$P_i = a \cdot T_i^2 - b \cdot T_i + c, \quad (1)$$

где P_i , T_i – равновесные давление (МПа) и температура (К); a , b , c – коэффициенты, определяемые опытным путем (величины для некоторых сжиженных газов представлены в таблице).

Равновесное давление образования гидратов многокомпонентных сжиженных газов определяется из выражения:

$$P = \sum_{i=1}^n X_i \cdot P_i, \quad (2)$$

где X_i – мольная доля i -го компонента в гидрате, которая определяется из представленного ниже процесса гидратообразования.

Численные значения коэффициентов

Numerical values of the coefficients

Сжиженный газ	Граничные условия применимости уравнения (1)		a	b	c
	P , МПа	T , К			
этан	3,39–479,00	287,75–323,93	0,1888	102,36	13820
пропан	0,45–4,90	273,40–278,60	0,046	24,468	3253,3
i -бутан	0,17–14,27	275,03–275,80	41,479	22827	$3 \cdot 10^6$
η -пентан	0,01–3,80	273,40–292,57	0,0178	9,9379	1384,1
диоксид углерода	2,18–5,22	256,50–289,37	0,0009	0,3991	45,36
сероводород	0,69–2,24	259,20–302,70	0,0003	0,1478	17,086

Заключение

В статье проанализированы особенности равновесных условий образования и диссоциации гидратов сжиженных газов.

Предложен способ определения равновесных параметров гидратов из смеси сжиженных газов, включающий определение компонентного состава и температуры гидратообразующей смеси, давления образования в ней гидратов каждого компонента и смеси по расчетным формулам. Данный метод может быть полезен при описании фазовых переходов, связанных с изменением внешних параметров, а также для выработки технологических режимов, не допускающих образования конденсатогидратов в процессе добычи, сбора, транспортировки и переработки углеводородного сырья.

Список литературы

1. **Запорожец Е. П., Шостак Н. А.** Гидраты: Монография. Краснодар: Юг, 2014. 460 с.
2. **Коротаев Ю. П.** Избранные труды: в 3 т. / Под ред. Р. И. Вяхирева. М.: Недра, 1999. Т. 3. 364 с.
3. **Макогон Ю. Ф.** Газовые гидраты, предупреждение их образования и использования. М.: Недра, 1985. 232 с.
4. **Булейко, В. М. Вовчук Г. А., Григорьев Б. А.** Экспериментальное исследование термодинамических свойств гидратов углеводородов алканового ряда // Вести газовой науки. 2012. № 3(11). С. 282–298.
5. **Булейко В. М. [и др.]** Экспериментальное исследование термодинамических свойств газовых гидратов в пористых средах при термобарических условиях, соответствующих жидкому состоянию углеводородных гидратообразующих компонентов // Вести газовой науки. 2013. № 1 (12). С. 224–233.
6. **Carroll J.** Natural Gas Hydrates. A Guide for Engineers, 3rd Ed., 2014. 340 p.
7. **Ramos I., Barros Y. T., Bucsky C. H., Silveira K., Neto A. S.** Preliminary theoretical-Experimental study of the diffusive process in the formation of cyclopentane hydrates from ice powder / National Meeting of computational modeling and IX ECTM-meeting of Materials Sciences and Technology. Búzios, 2018
8. **Шостак Н. А., Запорожец Е. П.** Способ определения равновесных термобарических параметров образования гидратов из смеси сжиженных газов. Патент РФ 2775996 от 12.07.2022 г. Заявка: 2021129021 от 05.10.2021 г.

References

1. **Zaporozhets E. P., Shostak N. A.** Hydrates: monograph. Krasnodar, Publishing House – Yug, 2014, 460 p. (in Russ.)
2. **Korotaev Yu. P.** Selected works: In 3 volumes. Ed. by R. I. Vyakhirev. Moscow, Nedra publ., 1999, vol. 3, 364 p. (in Russ.)
3. **Makogon Yu. F.** Gas hydrates, prevention of their formation and use. Moscow, Nedra publ., 1985, 232 p. (in Russ.)
4. **Buleyko V. M. Vovchuk G. A., Grigoriev B. A.** Experimental investigation of thermodynamic properties of alkane hydrocarbon hydrates. *Scientific and technical collection of Vesti gazovoi nauki*, 2012, № 3(11), pp. 282–298. (in Russ.)
5. **Buleyko V. M. [et al.]** Experimental study of thermodynamic properties of gas hydrates in porous media under thermobaric conditions corresponding to the liquid state of hydrocarbon hydrate-forming components. *Vesti gazovoi nauki*, 2013, no. 1 (12), pp. 224–233. (in Russ.)
6. **Carroll J.** Natural Gas Hydrates. A Guide for Engineers, 3rd Edition, 2014, 340 p.

7. **Ramos I., Barros Y. T., Bucsky C. H., Silveira K., Neto A. S.** Preliminary theoretical-Experimental study of the diffusive process in the formation of cyclopentane hydrates from ice powder. *National Meeting of computational modeling and IX ECTM-meeting of Materials Sciences and Technology*. Búzios, 2018
8. **Shostak N. A., Zaporozhets E. P.** A method for determining the equilibrium thermobaric parameters of hydrate formation from a mixture of liquefied gases. Patent of the Russian Federation 2775996 dated 07/12/2022. Application: 2021129021 dated 10/05/2021. (in Russ.)

Сведения об авторах

Шостак Никита Андреевич, кандидат технических наук, доцент

Самарин Михаил Анатольевич, инженер

Information about the Authors

Nikita A. Shostak, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Mikhail A. Samarin, Engineer

*Статья поступила в редакцию 27.05.2024; одобрена после рецензирования 29.05.2024;
принята к публикации 23.06.2024*

*The article was submitted 27.05.2024; approved after reviewing 29.05.2024;
accepted for publication 23.06.2024*