

Міністерство освіти і науки України

Національна академія наук України

Мала академія наук України

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

Секція
«Академічна й університетська наука»

Збірник наукових праць
за матеріалами

Всеукраїнської науково-практичної конференції
«Сучасні рецепції світоглядно-ціннісних
орієнтирів Григорія Сковороди»

02 грудня 2022 року

Том 2

Полтава 2022

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Актуальність. Процеси видобування, підготовки, зберігання та транспортування нафти і газу можуть ускладнюватись утворенням техногенних газових гідратів. У результаті технологічний процес порушується або стає неможливим. На сьогодні основним методом попередження та боротьби із гідратоутворенням є застосування інгібіторів даного процесу. При цьому найбільш ефективним інгібітором є метанол. Як відомо метанол є високотоксичною речовиною, спричиняє негативний вплив на довкілля. Крім того, значна летучість сприяє його втратам у технологічних процесах. Тому доцільним є застосування ефективних і екологічно безпечних інгібіторів гідратоутворення. Такими речовинами є, наприклад, полівінілпіролідон (PVP), полівінілпіперидон (PVPip), полівінілкапролактан (PVCap) – низькодозовані інгібітори кінетичної дії [1]. Кінетичні інгібітори відносяться до категорії «екологічних», вони проявляють низьку корозійну активність і сумісні з пластовими флюїдами [2]. На відміну від термодинамічних, інгібітори кінетичної дії, за рахунок блокування полімерною молекулою центрів кристалізації, уповільнюють процес зародження газового гідрату. Однак кінетичні інгібітори не можуть повністю попередити цей процес [3]. Їх ефективність знижують висока в'язкість, температура замерзання водних розчинів (близька до 0°C) і обмежений рівень переохолодження (у межах $\Delta T = 15-23$ °C) [4]. Для підвищення ефективності інгібітори кінетичної дії застосовують разом із синергіками – інгібіторами термодинамічної дії. Це дозволяє підвищити температуру переохолодження такої системи і подовжити індукційний період. У той же час, останніми роками розширюється застосування етанолу у якості інгібітору термодинамічної дії. Перевагою етанолу є його низька токсичність. Особливо це актуально при розробці морських родовищ [1]. Тому саме етанол може використовуватися в якості синергіка. Але широке застосування інгібіторів гідратоутворення кінетичної дії обмежується низькими темпами їх біологічного розкладання. У той же час, наприклад, для використання в Північному морі кінетичний інгібітор та його синергіки повинні мати у своєму складі понад 20% мас. речовин, здатних до біологічного розкладання протягом 28 днів [5]. Однак, жоден із представлених на ринку інгібіторів кінетичної дії не має таких властивостей. Тому актуальними є технології їх ефективної утилізації чи регенерації у суміші з синергіком.

Пріоритетом є регенерація такої суміші інгібіторів, оскільки це забезпечить їх багатократне використання, зменшить навантаження на довкілля, знизить операційні витрати і підвищить стабільність виробництва. При цьому собівартість регенерації має бути нижчою за собівартість виробництва інгібіторів.

Проте, класичний спосіб регенерації нижчих спиртів, шляхом ректифікації, не може бути застосованим для регенерації такої суміші – температура кипіння етанолу 78 °C, а межею стабільності розчинів PVCap, PVP є температура 50°C [6]. У той же час проблема може бути вирішена при застосуванні способу газогідратного концентрування. Дана технологія заснована на властивості газових гідратів витіснити зі своєї кристалічної решітки всі молекули, окрім води і газу-гідратоутворювача. Таким чином **метою роботи** є аналіз ефективності суміші низько дозованих кінетичних інгібіторів гідратоутворення з етанолом та обґрунтування параметрів їх регенерації способом газогідратного концентрування.

Методика та організація досліджень. В ході експериментальних досліджень продемонстровано доцільність використання етанолу в якості синергіка для PVCap. Ефективність суміші визначали за температурою переохолодження системи. Досліджували суміш 0,5% PVCap та етанолу концентрацією в межах 10 - 60%. За результатами досліджень

отримано залежність температури переохолодження від концентрації етанолу в суміші (рис. 1).

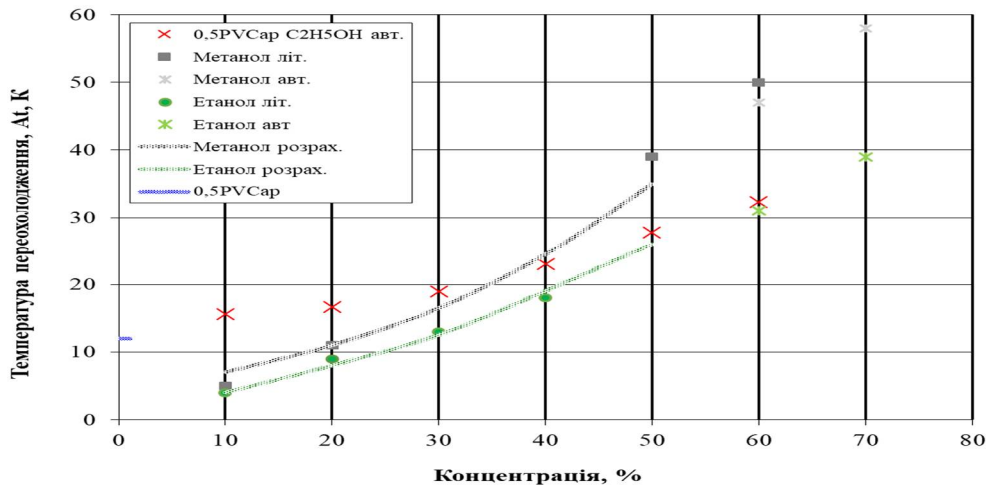


Рисунок 1 – Залежність температури переохолодження від концентрації інгібіторів гідратоутворення

Аналіз експериментальних даних показав, що реагенти підсилюють кожен свою дію, проте зі зростанням концентрації етанолу Δt суміші зростає, однак синергетичний ефект компонентів суміші поступово знижується. Адитивність рівня переохолодження системи спостерігається лише до концентрації етанолу 10-15%. При концентрації розчину етанолу близько 60% вплив 0,5% PVСар на Δt втрачається. Це пояснюється зміщенням рівноважних параметрів гідратоутворення до від'ємних значень, за яких кінетичні інгібітори стають неефективними. Отже, застосування 0,5% PVСар у суміші з водним розчином етанолу, концентрацією вище за 60%, є недоцільним. Суть технології газогідратного концентрування полягає у створенні жорстких термобаричних параметрів для розчину інгібіторів в присутності гідратоутворюючого газу. У результаті із молекул газу і води формується тверда фаза газового гідрату. При цьому всі інші молекули залишаються в розчині і його концентрація зростає, залежно від рівня переохолодження системи. Після цього тверду фазу відділяють від розчину. Отриманий концентрований розчин є цільовим продуктом технології. (Після плавлення отриманого газового гідрату газ повертається в процес.)

На рис. 2 наведено принципову схему запропонованої дослідно-промислової установки концентрування суміші етанолу з PVСар.

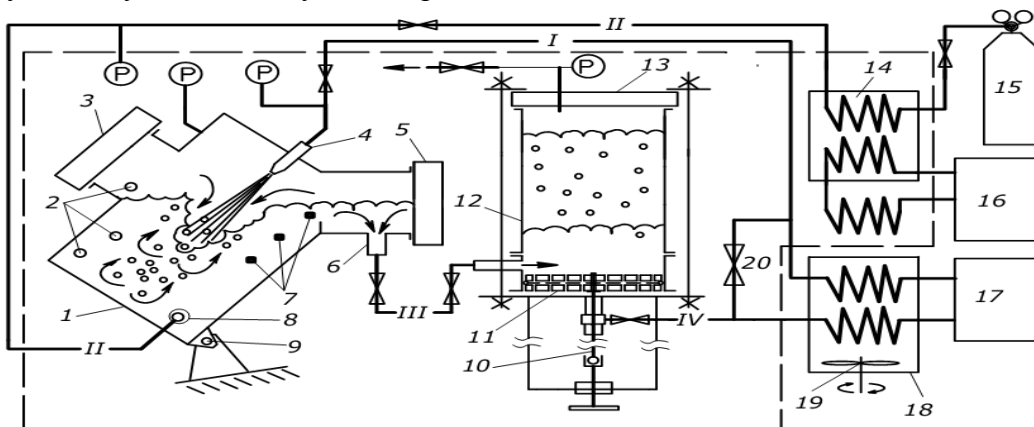


Рисунок 2 – Схема дослідно-промислової установки концентрування інгібіторів:
 1 – реактор; 2, 7 – датчики КВП; 3, 5, 13 – фланці; 4 – струминний апарат; 6 – штуцер;
 8 – барботер; 9 – опора; 10 – шток преса; 11 – поршень; 12 – сепаратор;
 14, 18 – теплообмінники; 15 – джерело газу; 16 – холодильник; 17 – насос; 19 – мішалка;
 20 – вентиль; потоки: I – розчин інгібіторів; II – газ; III – рідинно-гідратна суміш

У якості газу-гідратоутворювача пропонується пропан. Технічно прийнятним є концентрування суміші до концентрації 70%. На рис. 3 наведено рівноважні криві гідратоутворення для пропану та водного розчину суміші 0,5% PVCap та 70% етанолу (крива 1). Згідно неї температуру в реакторі для здійснення процесу необхідно підтримувати не вище мінус 28 °С.

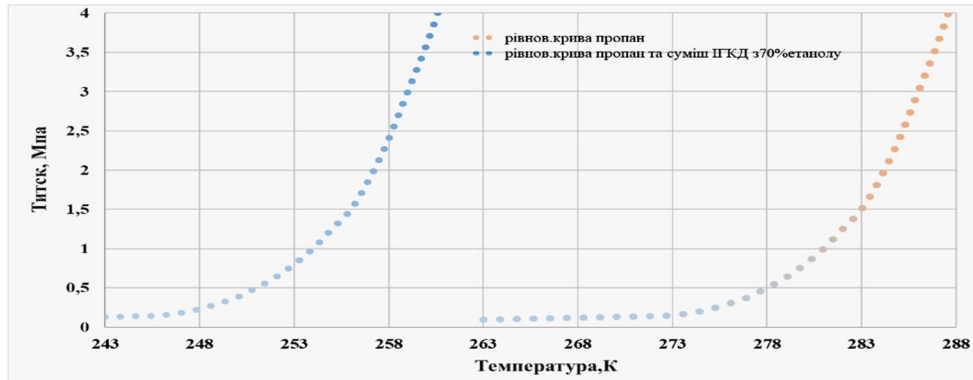


Рисунок 3 – Рівноважні криві гідратоутворення пропану з дистильованою водою (крива синього кольору) та розчину 0,5%мас. PVCap і 70% етанолу (крива червоного кольору) [8]

Висновки 1. При застосуванні у якості інгібіторів гідратоутворення суміші 0,5% PVCap і етанолу синергічний ефект їх дії зі зростанням концентрації знижується. При концентрації розчину етанолу близько 60% вплив 0,5% PVCap на Δt втрачається.

2. Ефективним способом регенерації відпрацьованого водного розчину суміші PVCap та етанолу може бути технологія газогідратного концентрування. Запропоновано принципову схему дослідно-промислової установки і обґрунтовано основні параметри процесу.

Література

1. Houra Mozaffar, Ross Anderson, Bahman Tohidi (2002). *Effect of alcohols and diols on PVCap induced hydrate crystal growth patterns in methane systems. Fluid Phase Equilib, vol.6, p.1-14.*
2. Anderson, R., Mozaffar, H., Tohidi, B. (2011). *Development of a crystal growth inhibition based method for the evaluation of kinetic hydrate inhibitors. in Proceedings of the 7th International Conf. on Gas Hydrates, Edinburgh, UK. 2011.*
3. Boyun Guo, Tian Ran Lin (2014). *In Offshore Pipelines (Second Edition). Low-Dosage Hydrate Inhibitors.*
4. Thierry Palermo, Dendy Sloan (2011). *In Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.*
5. Del Villano, L., Kommedal, R., Kelland, M.A.(2008). *Class of kinetic hydrate inhibitors with good biodegradability. Energy Fuels, 22, 3143–3149.*
6. Каплаушенко А.Г., Пряхін О.Р., Чернега Г.В, Щербак М.О., Фролова Ю.С. (2018). *Фізико-хімічні властивості розчинів ВМС. Запорізький ДМУ, 68 с.*
7. *Development of Propane Hydrate Desalting Process. (1968).Ibid. Rep. 373. OSW. 55с.*
8. Azeez G. Aregbe (2019). *A Generalized Correlation for Predicting Ethane, Propane, and Isobutane Hydrates Equilibrium Data in Pure Water and Aqueous Salt Solutions. Global Challenges 2019, 3, 1800069 (10)*