

ВАК 25.00.09  
УДК 622.279.72

## **К вопросу о кинетических ингибиторах гидратообразования Волков А. А.<sup>1</sup>, Волкова И. И.<sup>2</sup>**

Ухтинский государственный технический университет, г. Ухта

*Рассмотрены вопросы влияния различных факторов на кинетику образования гидратов природных газов. Выявлено, что полиэлектролиты сорбируются на поверхности кинетических ингибиторов гидратообразования типа поливинилкапролактама (PVCap), мономолекулярным слоем по уравнению Ленгмюра.*

**Ключевые слова:** газовые гидраты, ингибиторы гидратообразования, кинетические ингибиторы, полиэлектролиты, уравнение Ленгмюра.

## **On the kinetic hydrate inhibitors Volkov A. A., Volkova I. I.**

Ukhta State Technical University, Ukhta

*The effect of different factors on the kinetics of natural gas hydrate formation is discussed in the paper. Based on the Langmuir equation, the polyelectrolytes are defined to be adsorbed on the surface of kinetic hydrate inhibitors like polyvinylcaprolactam (PVCap) forming a monomolecular film.*

**Keywords:** gas hydrates, inhibitors of hydrate formation, kinetic inhibitors, polyelectrolytes, Langmuir equation.

Газовые гидраты как полезное ископаемое изучают уже два столетия, они считаются наиболее перспективным нетрадиционным источником углеводородного сырья и энергии в XXI веке, что также стимулирует их широкомасштабное изучение во многих лабораториях и научных центрах [1]. Однако при эксплуатации технологического оборудования газодобывающих объектов в режиме, близком к температуре кристаллизации воды, может происходить неконтролируемое образование газовых гидратов, затрудняющее процессы транспортировки газов по трубопроводам.

Физико-химические исследования свойств газовых гидратов, изучение их образования и устойчивости являются важными и сложными задачами. Результаты этих исследований необходимы для моделирования процессов гидратообразования в системах добычи и сбора природного газа для предупреждения их образования, также разработки способов предотвращения гидратообразования в случае невозможности обеспечения безгидратного режима эксплуатации технологического оборудования. Несмотря на большое количество работ, посвя-

<sup>1</sup> Волков Александр Алексеевич – к.х.н., доцент кафедры информатики, компьютерных технологий и инженерной графики Ухтинского государственного технического университета, aavolkov@ugtu.net

<sup>2</sup> Волкова Ирина Ивановна – к.т.н., доцент, зав. кафедры высшей математики Ухтинского государственного технического университета, ivolkova@ugtu.net.

ценных газовым гидратам, многие вопросы в этом направлении остаются открытыми.

Таким образом, настоящая работа является актуальной и имеет важное научное и практическое значение.

Рассмотрим проблему кинетики образования газовых гидратов в общем виде.

Так как гидраты образуются на поверхности раздела фаз [2], то скорость такой реакции прямо пропорциональна концентрации газа (гидратообразователя) на поверхности неподвижной (твёрдой или жидкой) фазы:

$$v = k \frac{dm}{Sd\tau}, \quad (1)$$

где  $k$  – константа скорости;  $m$  – количество газа;  $S$  – площадь неподвижной фазы;  $\tau$  – время.

Очевидно, что появление новой фазы, как и в других процессах кристаллизации, например, образования льда, сопровождается значительными энергетическими затратами, что приводит к переохлаждению (относительно состояния, при котором существует твёрдая фаза) жидкости, поэтому кинетика первичного гидратообразования воды имеет индукционный период и очень сложна. Она зависит как от температуры переохлаждения, так и от размеров случайно образовавшейся частицы. Так как общая энергия Гиббса при образовании новой фазы зависит от её поверхностной и объёмной частей, то существуют минимальные размеры частиц зародышевой фазы, превышение которых вызывает их рост. Примерный вид части энергетических кривых для различных температур переохлаждения ( $\Delta T$ ) приведён на рисунке 1.

При длительном нахождении под высоким давлением газа и значительном переохлаждении жидкости возможен быстрый рост кристаллов гидратов при появлении внешних зародышевых частиц, что может привести к закупориванию труб и других коммуникаций.

Более простыми являются процессы образования твёрдой фазы на поверхности уже сформированных твёрдых гидратоподобных кристаллов. В этом случае очень мала (или практически отсутствует) энергия, необходимая для образования новой фазы, и скорость реакции гидратообразования определяется уравнением (1).

В настоящее время разрабатываются вещества, способные влиять на скорость роста кристаллов гидратов, которые называют кинетическими ингибиторами гидратообразования. Они воздействуют на сформированную поверхность зародышевой фазы и препятствуют нерегулируемым процессам гидратообразования. В качестве зародышевой фазы используются низкомолекулярные полимеры, например, поливинилкапролактан (PVCap). Полимерные молекулы связывают воду, образуя гелеподобные полимерные микрокристаллы, что приводит к уменьшению содержания «чистой» воды, и, как следствие, к уменьшению скорости гидратообразования. Кроме того, образующие клатратные молекулы гидратов находятся в структурированном состоянии, т. е. образование крупных кристаллов гидратов затруднено. Таким образом, для регулирования скорости

образования гидратов необходимо подбирать полимерные молекулы, близкие по кристаллической структуре к образуемому гидрату газа и связывающие определённое количество «чистой» воды.

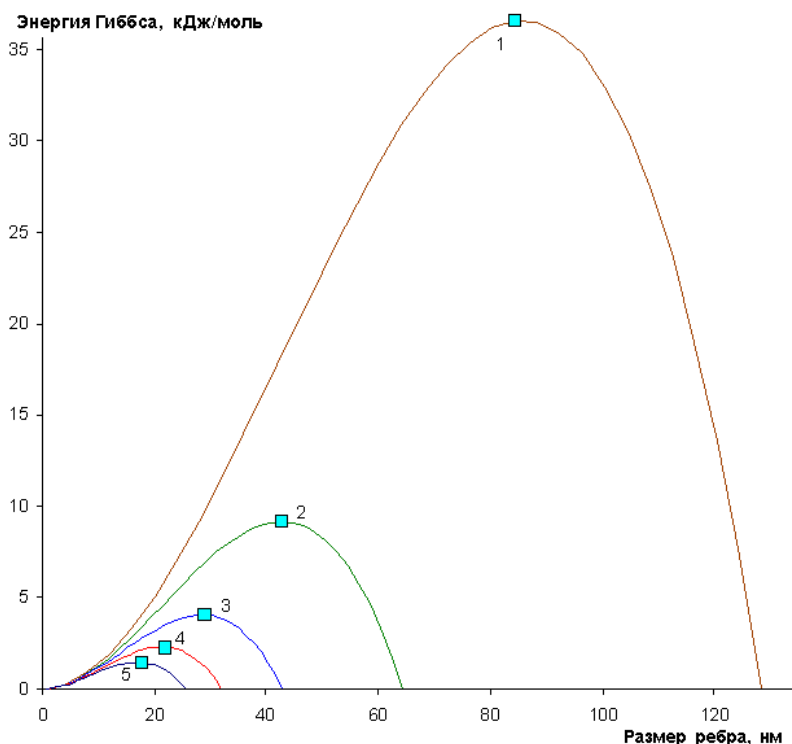


Рисунок 1. Зависимость энергии Гиббса от размера зародышевого кристалла, при различных температурах переохлаждения (К): 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5

Другим фактором, влияющим на скорость взаимодействия газа и воды, является площадь поверхности «жидкого» кристалла. При малых размерах полимерных частиц площадь поверхности будет очень большой, что приведёт к высокой скорости образования твёрдых гидратов. Для её уменьшения следует ввести в систему вещество, которое конкурировало бы с молекулами газа за эту поверхность. К таким веществам относятся, например, высокомолекулярные ПАВ и полиэлектролиты [3]. Первый класс веществ не изменяет характеристик жидкой фазы, «активные» молекулы газа достаточно легко «пробьют» мономолекулярный слой ПАВ, вследствие чего его действие будет незначительным, особенно при малых концентрациях. Полиэлектролиты? в связи с наличием заряда? будут изменять структуру кластеров воды, и, как следствие, полностью препятствовать образованию гидратов в области влияния. Таким образом, для регулирования скорости гидратообразования следует использовать вещества, которые будут находиться на поверхности «гелевого» кристалла и изменять структуру связанной воды в зоне воздействия.

В качестве доказательства вышеприведённых рассуждений нами проведены эксперименты с низкомолекулярным циклическим полимером (PVCap) и полиэлектролитом, частично гидролизированным полиакриламидом (рис. 2).

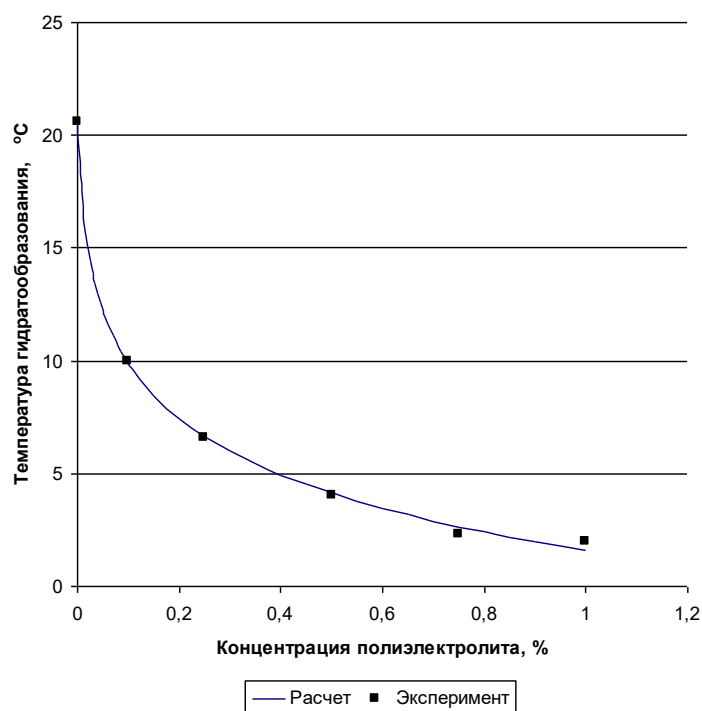


Рисунок 2. Влияние концентрации полиэлектролита на температуру образования гидрата газа

Расчётная кривая получена подбором коэффициентов для уравнения мономолекулярной адсорбции Ленгмюра методом наименьших квадратов. На представленном рисунке видно, что экспериментальные точки практически точно лежат на линии уравнения изотермы Ленгмюра, т. е. температура гидратообразования обусловлена адсорбцией полиэлектролита на поверхности низкомолекулярного циклического полимера (PVCap).

## Выводы

Полиэлектролиты могут изменять свойства кинетических ингибиторов гидратообразования за счёт сорбции на их поверхности. Разные полиэлектролиты могут в различной степени влиять на кинетику гидратообразования при малых содержаниях.

*Статья поступила в редакцию 30.11.2017*

## Список литературы

1. Соловьёв В. А. Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 2003. Т. 47. № 3. С. 59–69.
2. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебник для вузов. М. : Химия, 1988. 464 с.
3. Круглякова П. М., Ексерова Д. Р. Пена и пенные плёнки. М. : Химия, 1990. 432 с.

### List of reference

1. Solov'ev, V. A., “Natural gas hydrates as a potential mineral”, *Journal of Russian Chemical. society them. D. I. Mendeleev*, 2003, v. 47, no. 3, pp. 59–69.
2. Frolov, Yu. G., *Course of colloid chemistry. Surface phenomena and dispersed systems*, tutorial, Moscow, Chemistry, 1988, 464 p.
3. Kruglyakova, P. M., Ekserova, D. R., *Foam and foam films*, Moscow, Chemistry, 1990, 432 p.