УДК 532.529

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОГИДРАТОВ ПРИ ПОМОЩИ УДАРНО-ВОЛНОВОГО МЕТОДА

Накоряков В.Е., Цой А.Н., Мезенцев И.В., Мелешкин А.В.

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства РФ №11.G34.31.0046 и гранта РФФИ 12-08-00973-а.

АННОТАЦИЯ

Работа направлена на рассмотрение проблемы накопления, транспортировки и хранения газов и газовых смесей, при которых традиционные технологии его транспортировки трубопроводами или в виде сжатого или сжиженного газа часто оказываются неэффективными. Известно, что газогидраты при невысоких давлениях и температурах ниже 273 К могут относительно долго находится в стабильном состоянии. Кроме того, их диссоциация может быть значительно замедлена за счет эффекта самоконсервации или принудительной консервации ледяной коркой. Для этого необходимо исследовать и отработать ряд элементов технологий. При этом важным является выбор способа получения газогидратов. В работе предлагается технология по получению гидрата метана методом воздействия высокоамплитудных импульсов давления (ударных волн) на насыщенную метаном воду с пузырьками метана. Достоинствами данного метода, по сравнению с известными аналогами, является существенная интенсификация процесса образования гидратов газов. Который происходит вследствие значительного увеличения межфазной поверхности, из-за дробления пузырьков в волне относительного движения газовых пузырьков в жидкости и турбулизации движения жидкости за волной. Это позволяет миновать объемно-диффузионную стадию роста газогидрата, чем, на порядок и более, позволяет выигрывать в скорости интенсификации процесса гидратообразования по сравнению с другими способами.

ВВЕДЕНИЕ

Технологические предложения по хранению и транспорту природного газа в гидратном состоянии появились ещё в 40-х годах 20-го века. Свойство газовых гидратов при относительно небольших давлениях концентрировать значительные объёмы газа привлекает внимание специалистов длительное время. В отсутствие трубопровода перспективным способом перевозки газа является перевод его в газогидратное (твердое) состояние и транспортировка при атмосферном давлении и пониженной температуре (-10 … -20 °С) [1]. Газогидратная технология транспортировки и хранения природного газа экономически наиболее выгодна для небольших газовых месторождений и шельфовых месторождений природного газа. Оценки специалистов показывают, что около 80 % мировых запасов свободного природного газа находятся в средних и малых месторождениях, причем около половины в прибрежном шельфе.

Ещё одним аспектом применения газогидратных технологий является возможность организации газогидратных хранилищ газа в равновесных условиях (под давлением) вблизи крупных потребителей газа. Это связано со способностью гидратов концентрировать газ при относительно низком давлении.

ГАЗОГИДРАТ

Гидрат метана – это клатратное образование 17/3 молекул воды и одной молекулы метана, связанных слабыми силами Ван-дер-Ваальса (рис.1) так, что один объем воды может связать 270 объемов метана при атмосферном давлении, что эквивалентно сжатию газообразного метана до давления более 300 бар. В работе [2,3] и некоторых других монографиях описаны свойства газовых гидратов, основные условия и закономерности их образования, представлены механизмы образования газовых гидратов и типы их кристаллизации. Большое внимание уделено физико-химическим методам изучения как искусственно полученных, так и природных газовых гидратов. Температура термодинамически-равновесного состояния гидрата метана при атмосферном давлении составляет -80 °С. Но в 1992 г. Якушевым и Истоминым было впервые обнаружено, что гидрат метана может образовывать самосохраняющиеся метастабильные состояния при атмосферном давлении в температурном диапазоне от -5 до -25 °С, наблюдаемые в природе и получаемые экспериментально. С этого момента появились новые технологии специального таблетирования гидрата метана [4], которые показали, что обработанные шарики гидрата метана диаметром 20 мм могут месяцами храниться при температуре -5 °С без заметных потерь метана. Сравнение методов транспортировки таблетированного гидрата метана, газотрубопроводных и жидкорефрежераторных методов, показало безоговорочное технико-экономическое преимущество первого метода. Например, уже сейчас технология транспортировки таблетированного гидрата метана широко применяется в Норвегии для доставки метана как крупным, так и мелким потребителям.

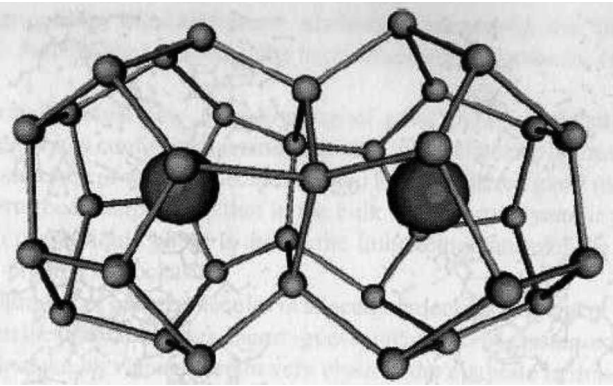

Рис.1 Структура газогидрата [5].

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОГИДРАТОВ

Существуют различные методы интенсификации процесса гидратообразования газов: интенсивное перемешивание воды, насыщенной растворенным в ней газом; мелкодисперсное распыливание струи воды насыщенной газом в атмосфере газа; вибрационное и ультразвуковое воздействие на двухфазные системы и т.д. Основным недостатком предложенных методов является низкая скорость образования газогидратов и, как следствие, низкая производительность установок, построенных на основе этих методов. В 2003 г. нами был предложен новый метод получения газогидратов: Патент РФ № 2270053 «Способ получения газогидратов».

Существо изобретения заключается в следующем. В реакционный сосуд, заполненный водой, находящейся под статическим давлением и при температуре ниже равновесной температуры образования гидрата, подают сжатый и охлажденный газ. Давление газа немного превышает давление в реакционном сосуде, а температура газа равна температуре воды в сосуде. Газ смешивается с водой. В газожидкостной среде создают ударные волны давления с амплитудой до сотен атмосфер. Ударные волны могут быть созданы электромагнитными импульсными излучателями, пневмоударниками или другими устройствами. При распространении ударной волны по газожидкостной среде, вследствие ее слабой диссипации, происходит увеличение давления и дробление газовой фазы во всем реакционном сосуде и, следовательно, увеличение степени метастабильности среды и количества центров зародышеобразования газогидрата, уменьшение размера газовых включений, увеличение межфазной поверхности, увеличение относительной скорости газовых включений в жидкости, турбулизация движения жидкости. Все эти явления приводят к ускорению массообменного процесса на межфазной границе и, следовательно, к интенсификации процесса гидратообразования.

Оптимальная температура воды при получении газогидратов – 0 градусов Цельсия, а давление – 40 бар, т.е. давление должно быть заметно сдвинуто в метастабильную область от термодинамически равновесного давления в 26 бар существования гидрата метана при температуре 0 °С.

Однако предложенный метод имел свои ограничения на скорость образования газогидратов, связанные с ограничением скорости отвода тепла гидратообразования. В последующем изобретении, зафиксированном в патенте РФ №2405740 «Ударно-волновой способ получения газогидратов» указанное ограничение снималось дополнительным вводом в камеру высокого давления жидкого метана, который за счет высокой скорости ввода струи жидкого метана диспергировался на мелкие капли и при испарении компенсировал высокую величину гидратообразования (400 кДж/кг) еще большей теплотой парообразования метана при его испарении (573 кДж/кг). Соотношение расходов воды, газа и сжиженного газа подбирается в соответствии с кинетикой процесса и стехиометрическими коэффициентами реакции так, чтобы достичь высокой скорости и полноты прохождения реакции без дополнительного отвода или подвода тепла. В данном изобретении импульсы давления предполагалось получать за счет механического ударника, что сильно усложняло и увеличивало стоимость установки для получения гидрата метана. Схема получения газогидрата с помощью ударно-волнового метода приведена на рисунке 2.

Суть предлагаемого нового метода получения газогидратов, основанного на изобретении как на прототипе, но существенно более простого и дешевого состоит в том, что никаких дополнительных внешних источников импульсного давления не требуется. Здесь мощным средством генерации импульсов давления являются пульсирующие (колеблющиеся) газовые и паровые пузырьки, которые могут генерировать мощные импульсы давления, разрушающие даже сталь. Для инициации пульсаций пузырьков необходимо придать границе раздела значительную начальную скорость, например, микровзрывом. Для этих целей как раз и подходят капли жидкого метана, которые, как чистые криогенные жидкости, могут перегреваться вплоть до значений температуры на спинодали. Последующий нагрев приводит к взрывному вскипанию части жидкого метана и разгона границы газовой полости.

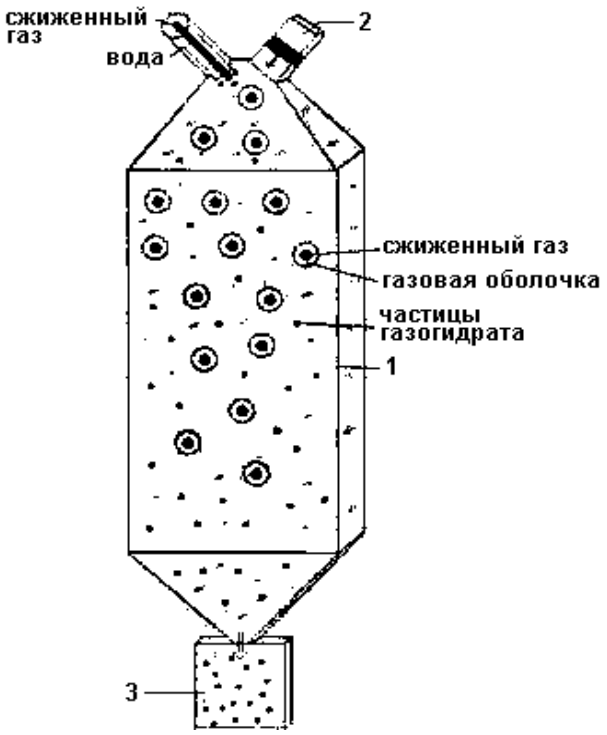

Рис.2 Схема ударно-волнового метода получения газогидрата.

Явления взрывного вскипания подтверждаются нашими экспериментальными измерениями. Непрерывность процесса гидратообразования может регулироваться давлением в аппарате при наличии газовой подушки в верхней части над слоем воды. Удешевление аппарата достигается также за счет увеличения поверхности раздела фаз за счет мощного импульсного воздействия взрывающегося жидкого метана и развития межфазной турбулентности. Проблема отвода всплывающего газогидрата легко решается за счет непрерывного отвода газогидрата с верхнего уровня жидкости с последующим разделением непрерывно подводящейся воды и отводящейся массы газогидрата. Конкретные параметры аппарата по оптимальным значениям размера капель жидкого метана, длины всплытия, задержки времени взрывного вскипания и другие теплофизические и гидродинамические параметры рассчитываются теоретически и экспериментально и являются вполне решаемой задачей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье рассмотрена технология перевода газа в газогидратное (твердое) состояние и транспортировка при атмосферном давлении и пониженной температуре. Свойство газовых гидратов при относительно небольших давлениях концентрировать значительные объёмы газа делают газогидратную технологию транспортировки и хранения природного газа экономически наиболее выгодной для небольших газовых месторождений и шельфовых месторождений природного газа. Рассмотрены способы искусственного получения газогидратов и выявлен общий недостаток - низкая скорость интенсификации процесса гидратообразования.

Предложен новый способ получения газогидратов, обусловленный ударно-волновым воздействием на насыщенную пузырьками газа рабочую область, которая позволяет миновать объемно-диффузионную стадию роста газогидрата, чем, на порядок и более, позволяет выигрывать в скорости интенсификации процесса гидратообразования по сравнению с другими способами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gudmundsson J., Mork M., Graff O. (2002), “Hydrate non-pipeline technology”, *Proc. Of the 4th Intern. Conf. on gas hydrates*, pp. 997-1002.
2. Makagon Y.F. (1997), “Hydrates of Hydrocarbons”. Tulsa, Oklahoma. Pennwell publishing company.
3. Yakushev V.S., Istomin V.A. (1993), “Gas-hydrates self-preservation effect”, *Physics and Chemistry of Ice*, pp.136-139.
4. Shirota H. et al (2005), “Self-preservation property of methane hydrate pellets in bulk in ship cargo holds during sea-borne transport of natural gas”, *Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrate*.
5. Sloan E.D., Koh C.A. (2008), “Clathrate hydrates of natural gases. 3rd ed.”. Chemical industries series, p.721.
6. Yakushev V. (2002), “Production of dense (low- porous) natural gas hydrate samples”, Proc. 4 Int. Con. on Gas Hydrates, Yakohama, pp. 1026-1030.
7. Мезенцев И.В. Ударно-волновые процессы воздействия на двухфазную среду при получении газовых гидратов / И.В. Мезенцев, А.В. Мелешкин // Материалы Всероссийской конференции научной молодежи «ЭРЭЛ–2011». Якутск. - 2011. - Т.1. - С. 115-116.

   Mesentsev, I.V., Meleshkin A.V. (2011),“Shock-wave processes of the impact on two-phase medium at gas hydrate production”, *Materials of All-Russian Conference of scientific youth “EREL – 2011”,* Vol.1, pp. 115-116.
8. Мелешкин А.В. Ударно-волновое воздействие на газожидкостную смесь при получении газовых гидратов / А.В. Мелешкин, И.В. Мезенцев // Сборник трудов Всероссийской молодежной научной конференции “Современные проблемы математики и механики”. Томск. - 2011. - С. 333-336.

   Meleshkin, A.V., Mesentsev, I.V. (2011), “Shock-wave influence on the gas-liquid mixture at gas hydrate production”, *Proceedings of the All-Russian Conference of scientific youth “Modern problems of mathematics and mechanics”*, pp. 333-336.
9. Донцов В.Е. Процессы растворения и гидратообразования за ударной волной в газожидкостной смеси / В.Е. Донцов, А.А. Чернов // Доклады РАН. - 2009. - Т.425, №6. - С. 764-768.

   Dontsov, V.E., Chernov, A.A. (2009), “Dilution and hydrate forming process in shock wave in the gas-liquid medium with gas mixture bubbles”, *Doklady RAN,* Vol. 425, No. 6, pp. 764-768.
10. Накоряков В.Е. Образование газовых гидратов в газожидкостной смеси за ударной волной / В.Е. Накоряков, В.Е. Донцов, А.А. Чернов // Доклады РАН, - 2006. - Т.411, № 2. - С.190-193.

    Nakoryakov, V.E., Dontsov, V.E., Chernov, A.A. (2006), “Formation of gas hydrates in the gas-liquid mixture behind the shock wave”, *Doklady RAN*, Vol.411, No. 2, pp. 190-193.