УДК 532.529

ОБЗОР УДАРНО-ВОЛНОВОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОГИДРАТОВ

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 №14.B25.31.0030 и гранта РФФИ 12-08-00973-а

АННОТАЦИЯ

В данной работе рассмотрены проблемы перевозки, накопления и хранения натурального газа в случае, когда традиционные технологии транспортировки трубопроводом или в виде сжиженного или сжатого газа часто оказываются неэффективными. Газогидраты при небольших давлениях и температурах ниже 273 К относительно долго могут находиться в стабильном состоянии. Потери газа при этом значительно снижены за счет эффекта самоконсервации или при помощи принудительной консервации ледяной коркой. Для этого важны исследования ряда элементов технологии. Важным фактором при этом является выбор метода получения газогидратов.

В работе предлагается технология получения газогидратов природного газа методом воздействия высокоамплитудных импульсов давления на насыщенную пузырьками метана воду. Преимущества данного метода перед другими заключаются в интенсификации процесса образования газогидратов, которая происходит вследствие значительного увеличения межфазной поверхности за счет дробления пузырьков в волне относительно движения газовых пузырьков в жидкости, и турбулизации движения жидкости за ударной волной. Этот метод позволяет миновать объемно-диффузионную стадию роста газогидрата, что позволяет на порядок выиграть в скорости интенсификации процесса гидратообразования по сравнению с аналогами.

ВВЕДЕНИЕ

Еще в начале 20-го века начали появляться технологические предложения по хранению и транспорту природного газа в гидратном состоянии. Данный способ привлекает внимание специалистов уже довольно длительное время из-за свойства газовых гидратов при относительно небольших давлениях концентрировать значительные объемы газа.

В отсутствие трубопровода перспективным способом перевозки газа является перевод его в газогидратное (твердое) состояние и транспортировка при атмосферном давлении и пониженной температуре (-10 … -20 °C) [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 из них - в прибрежном шельфе.

Еще одним важным применением газогидратной технологии является возможность организации хранилищ газа, где газогидраты будут находиться в равновесных условиях вблизи крупных потребителей газа.

ГАЗОГИДРАТ

Гидрат метана – это клатратное соединение метана с водой. В нем слабыми силами Ван-дер-Ваальса связаны 17/3 молекул воды и одна молекула метана так, что один объем воды может связать 150-180 объемов метана при атмосферном давлении. В работах [2 - 4] 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 °C.

В 1992 г. Якушевым и Истоминым было впервые

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

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 [5], 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 жидкорефрижераторных 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.

ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ ТРАНСПОРТИРОВКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Выбор технологии для перевозки природного газа зависит от многих факторов, таких как масштаб (емкость, размер) газа на месторождении и расстояния до рынка. Данные о капиталовложении в зависимости от расстояния перевозки представлены на рис. 1. Показаны средние капитальные затраты для перевода натурального газа в газогидратное состояние и его сжижения, включая необходимые капиталовложения для сооружения заводов для сжижения и разгазификации, которые построены при нулевом расстоянии, далее стоимость зависит только от расстояния перевозки.

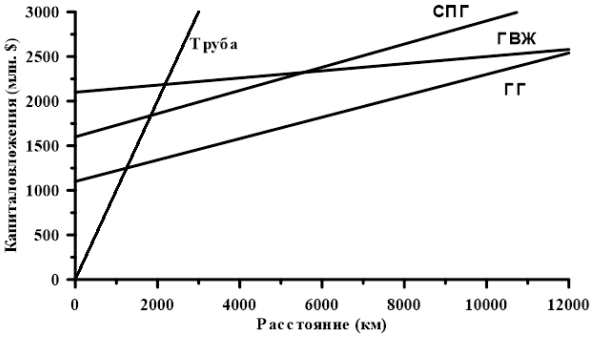

Рис. 1 Зависимость капиталовложения от расстояния транспортировки [1].

Линия «Труба» представляет собой капитальные затраты типичного трубопровода, транспортирующего природный газ. При расстоянии более 1000 км капитальные затраты трубопровода выше, чем для перевозки газа в газогидратном состоянии (ГГ). Сжиженный природный газ (СПГ) становится выгоднее трубы при транспортировке на расстояние более 1800 км. Четвертая линия на рис.1 характеризует затраты транспортировки природного газа на основе синтетической нефти или так называемый метод «газ в жидкость» (ГВЖ). При расстоянии более 2000 км данный вид транспортировки выгоднее, чем транспортировка трубой, и через 6000 км данным способом становится выгоднее перевозить натуральный газ, нежели сжижать его.

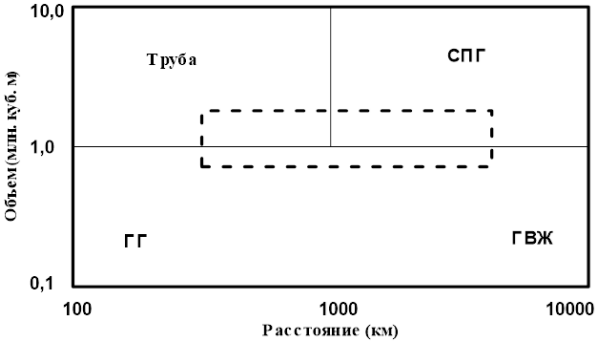

Рис. 2 Диаграмма объема транспортируемого газа от расстояния [1].

Трубопроводы довольно часто используются для транспортировки природного газа. Объем транспортируемого газа (млн. куб. м в год) влияет на потенциал конкретного трубопровода. Кроме того, с увеличением расстояния рентабельность использования трубопровода уменьшается. На рис. 2 представлена схема зависимости объема транспортируемого газа от расстояния, при помощи которой можно выявить необходимую технологию транспортировки для различных условий. На схеме видно, что СПГ подходит для больших объемов и больших расстояний. ГВЖ подходит для небольших объемов транспортировки на большее расстояния. Перевозка натурального газа ГГ методом считается рентабельной для небольших объемов на небольшие расстояния.

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОГИДРАТОВ

Существует большое количество методов интенсификации процесса гидратообразования: 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 [6, 7]. 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, таким образом, 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 имеет свои ограничения по скорости 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 теплоты 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.

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. Явления взрывного вскипания подтверждаются нашими экспериментальными измерениями [8, 9]. 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 определяются теоретически и экспериментально и являются вполне решаемой задачей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье рассмотрена технология транспортировки природного газа при атмосферном давлении и пониженной температуры с помощью перевода его в газогидратное состояние. Представлено сравнение различных способов транспортировки природного газа в зависимости от транспортируемого объема и расстояния. Выявлено, что газогидратная технология транспортировки и хранения природного газа экономически выгодна для небольших газовых месторождений и небольших расстояний перевозки, это связано со свойством газовых гидратов при относительно небольших давлениях концентрировать значительные объёмы газа.

Рассмотрены способы искусственного получения газогидратов и выявлен общий недостаток - низкая

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

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. Sloan E.D., Koh C.A. (2008), "Clathrate hydrates of natural gases. 3rd ed.". Chemical industries series, p.721.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.