УДК 532.529

ОБЗОР ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОГИДРАТОВ УДАРНО-ВОЛНОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

Накоряков В.Е.[1], Мезенцев И.В.[1], Мелешкин А.В.[1], Елистратов Д.С.[1], Мезенцева Н.Н.[1], Садыкова И.[2]

[1]*Институт теплофизики им.С.С.Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Томский политехнический университет, Томск, Россия*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства РФ №14.B25.31.0030

АННОТАЦИЯ

Потребителями природного газа являются химическая и металлургическая промышленность, производственная отрасль, коммерческо-бытовой сектор, электроэнергетика и д.р. Доставка природного газа к непосредственному потребителю осуществляется по трубопроводу и является основным методом. Также есть и другие методы транспортировки, в частности посредством танкеров-газовозов, либо в железнодорожных цистернах. Но есть еще один способ, который предусматривает транспортировку газа в твердом состоянии, а именно перевод газа в газогидратное состояние.

В газогидратное состояние газ переходит при определенных термобарических условиях (с использованием воды). Получившийся газогидрат при небольших давлениях и температурах ниже 273 К относительно долго может находиться в стабильном состоянии. Потери газа при этом значительно замедлены за счет эффекта самоконсервации или при помощи принудительной консервации ледяной коркой.

В работе рассмотрены технологии получения газогидратов методом воздействия высокоамплитудных импульсов давления на насыщенную пузырьками метана воду. Предложенный метод позволяет миновать объемно-диффузионную стадию роста газогидрата, что позволяет на порядок выиграть в скорости интенсификации процесса гидратообразования по сравнению с аналогами.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время транспортировка газа к потребителю в основном осуществляется с использованием трубопроводных магистралей. Газ течет по трубам под давлением 7,5 МПа. Транспортировка газа на дальние расстояния приводит к падению давления. Чтобы этого избежать, через каждые 120-160 км устанавливают компрессорные станции.

В сжиженном состоянии транспортировать газ могут танкеры-газовозы. Танкер представляет собой специальное судно, которое имеет изотермическую емкость. Вместительность современных танкеров составляет от 150 до 250 кубических метров. Преимущество танкерного метода транспортировки газа состоит в том, что при перевозке и хранении сжиженный газ безопаснее чем сжатый. Также сжиженный газ может перевозиться на железнодорожном транспорте в цистернах.

Существуют 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 °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.

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

© Накоряков В.Е., Мезенцев И.В., Мелешкин А.В., Елистратов Д.С., Мезенцева Н.Н., Садыкова И.

ГАЗОВЫЙ ГИДРАТ И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕВОЗКИ ГАЗА

По современным общепринятым представлениям газогидраты представляют собой твердые кристаллические соединения, в которых при определенных температурах и давлениях молекулы газа заполняют структурные пустоты кристаллической решетки, которые образуют молекулы воды с помощью прочной водородной связи. Внешне они напоминают рыхлый снег, лед или иней. Газогидраты относятся к химическим соединениям, они имеют строго определенный состав, но это – соединения молекулярного типа, возникающие при определенных термобарических условиях за счет Ван-дер-Ваальсовых сил. У газогидратов отсутствует химическая связь, так как при их образовании не происходит пространственного перераспределения электронной плотности в молекуле и спаривания валентных электронов. Так например, в гидрате метана 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 ^{o}C. 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 °C, наблюдаемые в природе и получаемые экспериментально.

Выбор технологии для перевозки природного газа зависит от многих факторов, таких как масштаб (емкость, размер) газа на месторождении и расстояние 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 регазификации, которые построены при нулевом расстоянии, далее стоимость зависит только от расстояния перевозки.

Линия «Труба» представляет собой капитальные затраты типичного трубопровода, транспортирующего природный газ. При расстоянии более 1000 км капитальные затраты трубопровода выше, чем для перевозки с помощью перевода газа в газогидратное состояние (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.

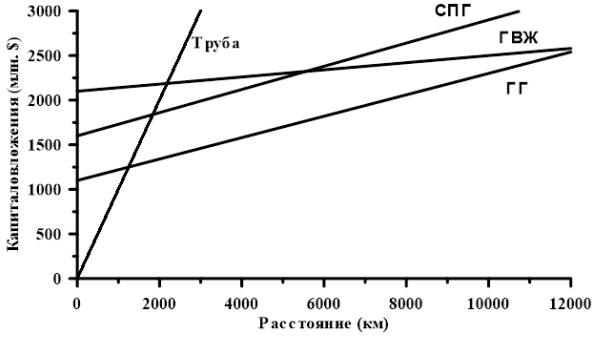

Рис. 1 Зависимость капиталовложения от расстояния транспортировки [1].

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.

Авторы в работе [1] представили схему зависимости объема транспортируемого газа от расстояния, при помощи которой можно выявить необходимую технологию транспортировки для различных условий. Схема показывает, 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.

В 2006 г. японской компанией Mitsui Engineering & Shipbuilding (MES) и компанией Chugoku Electric Power (CEP) был инициирован проект по наземной транспортировке гидрата природного газа. Демонстрационный завод по производству газогидратных гранул (NGH) мощностью 5 тонн в день был построен на территории терминала по приему сжиженного природного газа в городе Янаи, где выпаренный природный газ использовался в качестве сырья для производства NGH гранул. Произведенные гранулы размером примерно 20 мм в диаметре транспортировались с помощью специально созданных автомобилей контейнерного типа. Благодаря своему уникальному свойству метастабильности при атмосферном давлении и температуре около 253K гранулы находились в твердом состоянии (рис. 2). В дальнейшем NGH гра-

нулы доставлялись на станцию регазификации потребителей. Один из потребителей представлял собой 280 кВт газовый двигатель (рис. 3), а другой – станцию по тестированию газа для бытовых целей, моделирующую жилой комплекс.

Рис. 2 Гранулы NGH [5].

Несмотря на то, что мощность демонстрационной установки была слишком мала для коммерциализации, компании MES и CEP проработали всю цепочку наземной транспортировки NGH гранул, включая производство, транспортировку, хранение и регазификацию вне зависимости от технической целесообразности при таких масштабах. Посредством реализации данного проекта компания MES приобрела важные данные для проектирования технологического процесса. И в настоящее время завершает процесс конструирования очередного пилотного завода мощностью 100 тонн NGH гранул в сутки с использованием самых современных данных и ноу-хау, полученных в результате реализации демонстрационного проекта.

Рис. 3 Станция регазификации потребителя [5].

Таким образом, транспортировка таблетированного гидрата уже широко применяется в Японии для доставки метана, как крупным, так и мелким потребителям.

В России же транспортировка газа в газогидратном состоянии не используется. Это связано с рядом причин. Одной из них является отсутствие отечественных технологий получения газогидратов. Но это вопрос лишь времени.

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

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 Институте теплофизики СО РАН искусственным получением газогидратов ударно-волновым способом занимаются с 2000 года.

В 2003 г. был предложен метод получения газогидратов (патент РФ № 2270053). Суть изобретения заключается в следующем. В реакционный сосуд, заполненный водой, находящийся 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, следовательно, к интенсификации процесса гидратообразования. Оптимальная температура воды при получении газогидратов – 0 градусов Цельсия, а давление – 40 бар, т.е. давление должно быть сдвинуто в метастабильную область от термодинамически

равновесного давления (26 бар) существования гидрата метана при температуре 0 оС.

Однако предложенный метод имел свои ограничения на скорость образования газогидратов, связанные с ограничением скорости отвода тепла гидратообразования. В 2009 г. был предложен другой способ (патент РФ №2405740). В этом способе снималось указанное ограничение дополнительным вводом в камеру высокого давления жидкого метана. За счет высокой скорости ввода струи жидкого метана, который 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 подбиралось 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. Но в 2011 г. был предложен новый метод получения газогидратов, он 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 рассчитываются теоретически и экспериментально и являются вполне решаемой задачей [10].

На рис. 4. показано горение газогидрата пропана, полученного искусственным путем в Институте теплофизики СО РАН.

Рис. 4 Горение газовых гидратов пропана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена технология транспортировки природного газа при атмосферном давлении и пониженной температуре с помощью перевода его в газогидратное состояние. Представлено сравнение различных способов транспортировки природного газа в зависимости от транспортируемого объема и расстояния. Показано, 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 объемы газа.

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. Horiguchi K., Watanabe S., Moriya H., Nakai S. (2011), "Completion of natural gas hydrate overland transportation demo project", *Proc. of the 7th Intern. Conference on gas hydrates, Edinburgh, Scotland.*
6. 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. 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. 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. Meleshkin A.V., Mesentsev I.V. (2011), "Shock-wave influence on the gas-liquid mixture at gas hydrate production", *Proc. of the All-Russian Conference of scientific youth "Modern problems of mathematics and mechanics"*, pp. 333-336.
10. Nakoryakov V.E., Tsoi A.N., Mezentsev I.V., Meleshkin A.V. (2014), "Explosive boiling of a liquid nitrogen jet in a water", *Journal of Engineering Thermophysics,* Vol. 23, No. 1, pp. 1-8.

© Накоряков В.Е., Мезенцев И.В., Мелешкин А.В., Елистратов Д.С., Мезенцева Н.Н., Садыкова И.