УДК 532.529

НОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОГИДРАТОВ

Чернов А.А., Мезенцев И.В., Мелешкин А.В., Пильник А.А.

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

Экспериментальная часть работы выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 15-19-10025; теоретическая часть работы выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 15-08-04474.

АННОТАЦИЯ

Экспериментально и теоретически исследованы процессы растворения и гидратообразования за фронтом ударной волной умеренной амплитуды в воде с пузырьками газа-гидратообразователя при различных начальных статических давлениях и температурах. Предложена модель процесса. Получены численные решения задачи для среды с пузырьками из фреона-12, углекислого газа и смеси углекислого газа и азота при различных начальных условиях и режимных параметрах процесса. Показано хорошее соответствие результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными. Выполнено обобщение опытных данных по профилям газосодержания за ударной волной, временам растворения и гидратообразования на основе расчетов по предложенной модели.

Показано, что интенсификация процесса гидратообразования обусловлена дроблением газовых пузырьков во фронте волны, приводящим к резкому увеличению межфазной поверхности, а также возникновением движения раздробившихся пузырьков относительно жидкости. Гидратообразование происходит вследствие сорбционного роста гидратной пленки на поверхности образующихся газовых включений, при этом скорость данного процесса определяется кинетическими параметрами, а также тепло- и массоотдачей на межфазной поверхности и имеет очень большие значения. При этом характерное время полного гидратообразования за ударной волной на несколько порядков меньше времен гидратообразования в известных методах получения газогидратов и составляет несколько миллисекунд.

Показано, что с увеличением амплитуды ударной волны, а также с уменьшением температуры среды скорости растворения и гидратообразования увеличиваются. Доля газа, переходящего в гидратное состояние, тем больше, чем больше начальное статическое давление в среде и чем больше амплитуда ударной волны.

В ходе экспериментальных исследований по получению различных типов газовых гидратов с помощью метода взрывного вскипания были получены газогидраты озонобезопасного фреона R134a, газогидрат углекислого газа и газогидрат пропана. Проведенные дополнительные исследования по динамике дегазации образцов при их разложении, а также полученные дифрактограммы подтвердили наличие в твердой фазе значительного содержания газогидрата.

Полученные данные могут быть использованы при моделировании ударно-волновых процессов в двухфазных средах при образовании газогидратов и создании установок по их получению.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных проблем нефтегазовой отрасли на протяжении всей ее истории является образование и отложение твердой фазы, как в пласте, так и в системах подземного и наземного оборудования нефтяных и газовых месторождений. Среди данных отложений особый интерес представляют газовые гидраты - твердые кристаллические соединения, образующиеся при определенных термодинамических условиях и имеющие в своей основе газ (чаще метан или углекислый газ) в особом, связанном на молекулярном уровне с водой состоянии [1,2].

В настоящее время исследования газогидратов ведутся как в России и СНГ, так и во многих странах дальнего зарубежья (США, Канада, Япония, Индия и др.). Основная часть публикаций в России связана с исследованиями, проводимыми во ВНИИ природных газов (ВНИИГАЗ) и в ряде организаций РАН. Все исследования, проводимые по газогидратной тематике, можно условно разделить на фундаментальные и прикладные. В фундаментальных работах рассматриваются как общие положения, так и отдельные наиболее важные направления, к которым, в первую очередь, относятся исследования структуры газовых гидратов, их физико-химические, теплофизические, механические и др. свойства. Отдельный класс исследований посвящен математическому моделирова-

© Чернов А.А., Мезенцев И.В., Мелешкин А.В., Пильник А.А.

нию процессов образования газогидратов и их разложения.

Как правило, процессы техногенного гидратообразования носят негативный характер, связанный, например, с затратами на устранение отложений газогидратов в системах добычи и транспортировки углеводородного сырья (т. к. на предупреждение и ликвидацию гидратных пробок уходит до 20% стоимости добычи газа). Особенно это актуально для месторождений, расположенных в сложных природных условиях (глубоководные шельфы, полярные регионы), где проблема техногенных газогидратов обостряется. Поэтому, в зависимости от условий добычи и транспортировки газа, используют различные способы борьбы с данным явлением: технологические (безгидратные) режимы эксплуатации установок (достигаются путем осушки газов); традиционные термодинамические ингибиторы (растворы солей, спирты, гликоли, электролиты и др.), которые частично связывают воду и увеличивают давление гидратообразования при данной температуре или снижают температуру гидратообразования при данном давлении; более эффективные кинетические ингибиторы (в частности, водорастворимые полимеры), которые замедляют скорость образования гидратов, а также ускоряют их разложение; различные ПАВ, препятствующие агломерации гидратов при их скоплении.

Однако, процесс гидратообразования имеет и положительные стороны, связанные с перспективой использования газогидратов (или самого процесса гидратообразования) на практике. В связи с этим, интерес к проблеме газовых гидратов в последние годы во всем мире значительно усилился, что обусловлено следующими факторами (перечислим лишь некоторые, наиболее значимые из них):

1. Активизацией поисков альтернативных источников углеводородного сырья в странах, не обладающих ресурсами энергоносителей, так как газовые гидраты являются нетрадиционным источником энергии (опытно-промышленное освоение залежей газогидратов может начаться уже в ближайшие годы).
2. Изучением теоретических закономерностей образования и разложения газовых гидратов в земной коре с целью поиска и разведки традиционных месторождений углеводородов (природные газогидраты могут служить маркерами обычных месторождений нефти и газа).
3. Возможностью использования газогидратных технологий при разработке, хранении и транспорте природного газа.

Так, например, одним из перспективных способов перевозки газа, при отсутствии трубопровода, является перевод газа в газогидратное состояние и его транспортировка в твердом виде при повышенном статическом давлении и пониженной температуре в равновесных условиях (хотя, в последнее время все большее внимание уделяется транспорту гидратов в неравновесных условиях, при атмосферном давлении). Эффективность данной технологии обусловлена тем, что массовое содержание газа в газогидратном состоянии в единице объема при одинаковых условиях во много раз выше, чем в свободном состоянии. Как показывают оценки, выполненные японскими и норвежскими учеными, технология транспорта природного газа в гидратном состоянии является наиболее экономически выгодной для небольших нефтегазовых месторождений, причем дополнительный экономический эффект может быть достигнут при одновременной реализации потребителям и газа, и чистой воды, остающейся после разложения гидрата (при образовании газогидратов вода очищается от примесей). Еще одним аспектом применения газогидратных технологий является возможность организации хранилищ газа в газогидратном состоянии в равновесных условиях (под давлением) вблизи крупных потребителей газа.

Процессы техногенного гидратообразования могут быть использованы и в других областях промышленности, отличных от нефтегазовой, для решения следующих задач: опреснения морской воды; разделения водных растворов; разделения газов; ликвидации туманов; аккумулирования тепла и создания эффективных холодильных циклов и др.

Очевидно, одним из главных факторов, обеспечивающих экономическую целесообразность данных технологий, является скорость получения газогидратов. Поэтому, в настоящее время наблюдается большой интерес к задачам, направленным на развитие быстрых и эффективных способов их получения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Существуют различные методы интенсификации процесса гидратообразования [3-9]: мелкодисперсное распыление водяной струи в атмосфере газа, интенсивное перемешивание воды, насыщенной газом, вибрационное и ультразвуковое воздействие на жидкость и т. д. Однако, основным недостатком этих методов является малая скорость гидратообразования и, как следствие, низкая производительность установок, построенных на их основе.

Сравнительно недавно авторами [10] был предложен новый ударно-волновой способ получения газовых гидратов, основанный на интенсивном воздействии на газожидкостные среды ударных волн, что приводит к достаточно быстрому процессу гид-

ратообразования. Было показано, что основным механизмом, обеспечивающим его скорость является интенсификация процессов тепло- и массообмена, обусловленная дроблением газовых пузырьков в ударных волнах и приобретением ими скорости относительно жидкости.

В настоящей работе выполнен ряд исследований, основанных на данном методе, основной целью которых было получение газогидрата наиболее быстрым способом и в больших объемах.

В первой части экспериментов газогидрат получался при распространении одиночной ударной волны умеренной амплитуды по насыщенной пузырьками газа-гидратообразователя жидкости. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1.

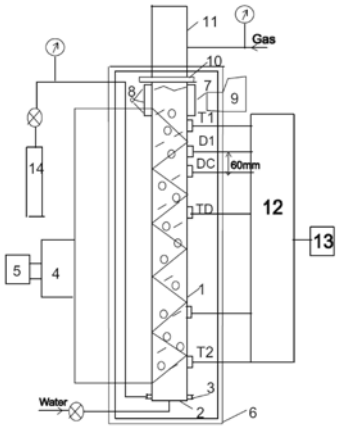

Рис. 1 Схема экспериментальной установки типа «ударная труба»: 1 - рабочий участок, 2 - дно рабочего участка, 3 - генератор газовых пузырьков, 4 - термостат, 5 - холодильная машина, 6 - теплоизолятор, 7 - оптическое окно, 8 - лампа-вспышка, 9 - оптическая система, 10 - диафрагма, 11 - камера высокого давления, 12 - АЦП, 13 - компьютер, 14 - газовый баллон, D1 - пьезодатчик давления, T1, T2 - термопары, TD - тензодатчик, DC - датчик проводимости.

На рис. 2 приведены фотографии пузырьков за фронтом волны в различные моменты времени.

Экспериментально изучена эволюция ударной волны в воде с пузырьками углекислого газа при различных начальных статических давлениях и температурах среды. Исследованы процессы дробления пузырьков, растворения и гидратообразования. Показано, что увеличение начального статического давления в среде приводит к уменьшению относительной амплитуды волны, при которой начинается развитие неустойчивости Кельвина-Гельмгольца, ведущей к дроблению пузырьков.

Предложена теоретическая модель совместного процесса растворения и гидратообразования за ударной волной, распространяющейся в жидкости с пузырьками газа одного сорта, с учетом тепловых эффектов, сопровождающих данный процесс. Получено, что характерное время полной гидратизации газа за ударной волной на несколько порядков меньше времен гидратизации в известных методах получения газогидратов и составляет несколько миллисекунд.

Экспериментально и теоретически исследованы процессы растворения и гидратообразования углекислого газа за фронтом ударной волны в воде с пузырьками из сме Экспериментально и теоретически исследованы процессы растворения и гидратообразования углекислого газа за фронтом ударной волны в воде с пузырьками из смеси углекислого газа и азота при различных начальных статических давлениях, температурах и концентрациях ПАВа в воде. Показано, что присутствие в смеси негидратизирующегося и плохорастворимого при данных условиях азота оказывает существенное влияние на процессы растворения и гидратообразования углекислого газа.си углекислого газа и азота при различных начальных статических давлениях, температурах и концентрациях ПАВа в воде. Показано, что присутствие в смеси негидратизирующегося и плохорастворимого при данных условиях азота оказывает существенное влияние на процессы растворения и гидратообразования углекислого газа.

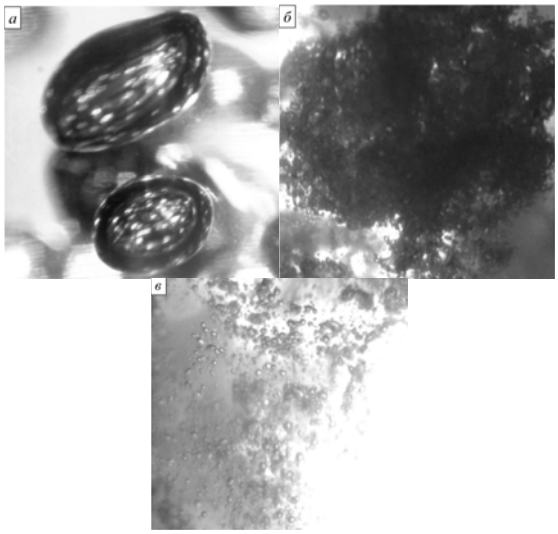

Рис. 2 Фото пузырьков углекислого газа в различные моменты времени t после прохождения по газожидкостной среде ударной волны: P_0 = 0.5 МПа, $\Delta P/P_0$ = 1.72, t = 1 мс (а), 2.7 мс (б), 7.9 мс (в).

На рис. 3 представлены экспериментальные данные и расчетные зависимости времен растворения и совместного процесса растворения и гидратообразования за фронтом ударной волны в зависимости от ее амплитуды для различных начальных температур и статических давлений. Интервалы времени в экспериментах определялись с момента изотермического сжатия пузырьков в ударной волне (точка пересечения линии изотермического сжатия (линия 3) с профилем газосодержания (линия 2) до момента, когда объемное газосодержание в среде равнялось $0.2\varphi_0$.

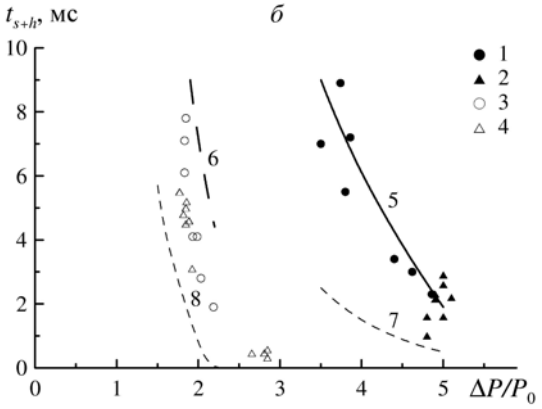

Рис. 3 Время совместного растворения и гидратообразования t_{s+h} за фронтом ударной волны: T_0 = 1°C; 1, 3 - экспериментальные точки (без ПАВа); 2, 4 --- экспериментальные точки (с ПАВом); 5 - 8 - расчетные зависимости; P_0 = 0.5 МПа (1, 2, 5, 7), P_0 = 1.3 МПа (3, 4, 6, 8).

Видно, что с увеличением амплитуды ударной волны, скорости растворения и гидратообразования увеличиваются. Это связано с тем, что при увеличении амплитуды волны пузырьки дробятся на более мелкие части и приобретают большую скорость относительно жидкости, что существенно интенсифицирует процессы тепло- и массообмена.

Во второй части экспериментальных исследований интенсификация процесса гидратообразования осуществлялась взрывным вскипанием газа-гидратообразователя в замкнутом объеме жидкости, что приводило к резкому увеличению межфазной поверхности и существенному и быстрому захолаживанию среды. Фотография экспериментальной установки показана на рис. 4. Установка состоит из реактора и комплекса вспомогательных элементов. Реактор выполнен в виде сосуда из нержавеющей стали (диаметр 100 мм, высота 300 мм) с водяной рубашкой для термостатирования. Сосуд имеет смотровые окна для регистрации протекающих в нем процессов. Внутри сосуда располагается перемешивающее устройство. Необходимая температура при получении газогидрата обеспечивается работой низкотемпературного жидкостного криотермостата LOIP FT-316-40. В ходе исследований выполняются измерения давления и температуры.

Рис. 4 Установка по получению газогидратов.

Суть эксперимента заключается в следующем. Вода в сосуде охлаждается до температуры гидратообразования (2-8 °C), после чего в него подается газ-гидратообразователь. Давление газа в баллоне (из которого осуществляется подача) существенно превышает давление в реакторе, а его температура равна комнатной. Поступая в сосуд, газ нагнетает в нем давление, охлаждается до температуры окружающей среды и сжижается. В результате, скапливается либо на дне сосуда, либо на поверхности воды (в зависимости от плотности). Далее, вследствие быстрой декомпрессии (путем стравливания газа), сжиженный газ, находящийся под слоем воды, взрывным образом вскипает и активно перемешивается с водой (в случае, если слой сжиженного газа находится на поверхности воды, требуется дополнительное перемешивание), в результате чего формируется развитая межфазная поверхность. Среда при этом попадает в область гидратообразования. в результате чего на поверхности пузырьков начинает интенсивно расти гидратная корка. Из-за активного кипения, поверхность пузырьков постоянно претерпевает внешние воздействия, в результате чего плёнка гидрата имеет пористую структуру (либо вовсе отслаивается в виде хлопьев). Следовательно, скорость гидратообразования в данном случае не лимитируется диффузией. Тепло, выделяемое в процессе гидратообразования, с лихвой компенсируется поглощением тепла в про-

цессе кипения. Все это приводит к интенсивному образованию газогидратной массы.

В ходе экспериментальных исследований по получению различных типов газовых гидратов с помощью ударно-волнового воздействия был получен газогидрат озонобезопасного фреона R134a (рис. 5), газогидрат углекислого газа (рис. 6) и газогидрат пропана. Так, например, газогидрат углекислого газа содержал 8,0 % газа по массе (рис. 7). Проведенные дополнительные исследования по динамике дегазации образцов при их разложении (рис. 8), а также полученные дифрактограммы подтвердили наличие в твердой фазе значительного содержания газогидрата.

Рис. 5 Газогидрат фреона R134a.

Рис. 6 Газогидрат углекислого газа.

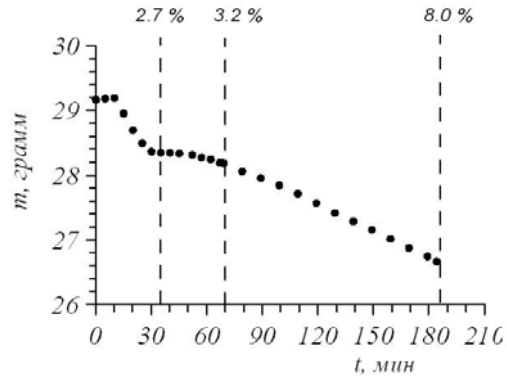

Рис. 7 Определение процентного содержания углекислого газа в газогидрате по изменению массы образца при его нагреве.

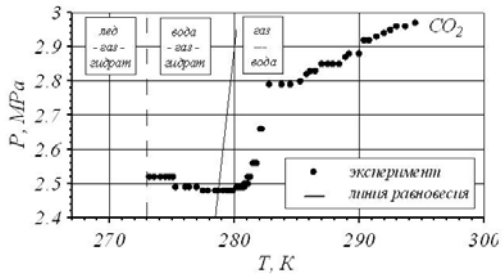

Рис. 8 Динамика роста давления в сосуде при выделении углекислого газа из газогидрата при его нагреве и разложении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Makogon Yu.F. Hydrates of Hydrocarbons. Tulsa, Oklahoma, Pennwell Pub.Comp., 1997
2. Istomin V.A., Yakushev V.S. Gas Hydrates in Nature, Nedra, Moscow, 1992
3. Ohmura R., Kashiwazaki S., Shiota S. et al. Structure-1 and structure-2 hydrate formation using water spraying // Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates. – 2002. – P. 1049-1054.
4. Miyata K., Oku T., Hirayama H., et al. A challenge to high-rate industrial production of methane hydrate // Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates. – 2002. – P. 1031-1035.
5. Gudmundsson I.S. Method of obtaining gas hydrates for transportation and storage, Patent RF 2200727, C 07 C 5/02, No. 97112086/06, Appl. 02.07.1997, Publ. 20.03.2003, Bull. No. 8.

© Чернов А.А., Мезенцев И.В., Мелешкин А.В., Пильник А.А.

6. Yakushev V.S. Method of extraction and transportation of natural gas from gas and gas-hydrate sea-based deposits, called flowers and bees, Patent RF 2198285, E 21 B 43/01, No. 98113838/03, Appl. 13.07.1998, Publ. 10.02.2003, Bull. No. 4.
7. Tajima H., Yamasaki A, Kiyono F. et al. Continuous gas hydrate formation process by static mixing of fluids // Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates. – 2002. – P. 75-80.
8. Komissarov K.B., Finochenko V.A. Facility for obtaining gas hydrate, Patent RF 2045718, F 25 D 3/12, No. 5044706/13, Appl. 29.05.1992, Publ. 10.10.1995, Bull. No. 28.
9. Kozo Y., Tetsuro F., Takahiro K., Takahiro K., Yuichi K. Production method for gas hydrates and device for producing same, Pat. GB 2347938 A, C 07 C7/152, N 0006039.2., Publ. 20.09.2000.
10. Dontsov V.E., Nakoryakov V.E., Chernoy L.S. The method of gas hydrate production, Patent RF 2270053, C 2, № 2003133051/15, Appl. 11.11.2003, Publ. 20. 02. 2006, Bull. № 5.