

© А.Б. ШАБАРОВ, М.Ю. ДАНЬКО, А.В. ШИРШОВА

Tu1487@mail.ru

УДК 548.562

### **ПРОЕКТИРОВАНИЕ УСТАНОВКИ УСКОРЕННОГО РОСТА ГАЗОГИДРАТА ИЗ ЛЕДЯНЫХ ЧАСТИЦ МИКРОННОГО РАЗМЕРА В ПОТОКЕ ГАЗА**

**АННОТАЦИЯ.** Сформулированы основные принципы проектирования установки ускоренного роста газогидратов. На основе проведенных расчетов найдены технологические решения и определены основные технические параметры установки. Разработана схема установки для ускоренного роста газогидрата из ледяной пыли в потоке газа, важным элементом которой является трубка Ранка-Хилше.

**SUMMARY.** The article formulates the basic principles for the development of installation of gas hydrates accelerated growth. The obtained calculations helped to find the technological solutions and to identify the main technical parameters of the installation. The installation scheme for the accelerated growth gas hydrate from the icy dust in the gas flow was developed. An important element of this installation is the tube of Rank-Hilsch.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА.** Газогидраты, скорость роста, коэффициент диффузии, трубка Ранка-Хилше.

**KEY WORDS.** Gas hydrate, evolution velocity, diffusion coefficient, tube of Rank-Hilsch.

Проблема утилизации попутного газа является одной из важнейших, поскольку в настоящее время нефтедобывающие компании вынуждены использовать 98% попутного газа, иначе, согласно законодательству РФ, их ожидают крупные штрафы. В связи с этим компаниям невыгодно разрабатывать небольшие месторождения, удаленные от газопроводов и станций по переработке попутного газа. Перспективным решением этой задачи является разработка технологии перевода нефтяного газа в твердое состояние газовых гидратов прямо на промыслах для его хранения и транспортировки. Транспортировка газа в твердом гидратном состоянии позволит вовлечь в эксплуатацию такие месторождения и принесет значительную экономическую выгоду. Главная проблема, из-за которой технология перевода газа в газогидратное состояние на данный момент является нерентабельной, — низкая скорость образования газогидрата.

**Целью работы** является проектирование установки ускоренного роста газовых гидратов в потоке газа.

Проанализировав имеющиеся в литературе теоретические и экспериментальные работы по исследованию кинетики роста газогидратов [1-5], авторы сформулировали следующие основные принципы проектирования установки, позволяющие значительно увеличить скорость роста газовых гидратов:

- увеличение площади контакта «лед-газ» благодаря уменьшению размеров частиц льда;

- поддержание больших по абсолютной величине отрицательных температур газа для обеспечения условий быстрого замерзания малых частиц воды;
- осуществление непрерывного режима образования газогидратов в потоке газа без использования циклов остановок, дозагрузки и извлечения.

Для теоретического описания процесса превращения ледяных сфер в газовый гидрат нами была использована многостадийная модель образования гидратов, представленная в работе [4], которая подтверждается экспериментальными исследованиями на нейтронном микроскопе. Эта модель включает в себя три стадии (см. рис. 1): I — частичка льда покрывается газогидратной пленкой; II — происходит образование клатратной структуры, высвобождается часть молекул воды, за счет чего в структуре льда образуются пустоты, которые заполняет газ, а высвободившиеся молекулы воды диффундируют к поверхности частицы; III — образование гидратов начинает происходить внутри пористой структуры, возникает запирающий слой, который препятствует проникновению газа извне и диффузии воды к поверхности, на этой стадии резко уменьшается скорость роста газогидрата.

В работе [4] приведена полуэмпирическая формула для расчета мольной доли льда, преобразовавшегося в газогидрат:

$$(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - A(1 - e^{-\omega_s t}) - Bt, \quad (1)$$

где  $A = \frac{\delta_0}{r_{i0}} - \frac{B}{\omega_s}$ ,  $B = \frac{\omega_R}{r_{i0} \rho_i}$ ,  $\delta_0$  — толщина слоя льда, преобразующегося в процессе покрытия в гидратную пленку;  $\omega_s$  — степень покрытия поверхности льда;  $r_{i0}$  — начальный радиус гранулы льда;  $\omega_R$  — скорость протекания реакции;  $\alpha$  — мольная доля льда, преобразовавшегося в гидрат.

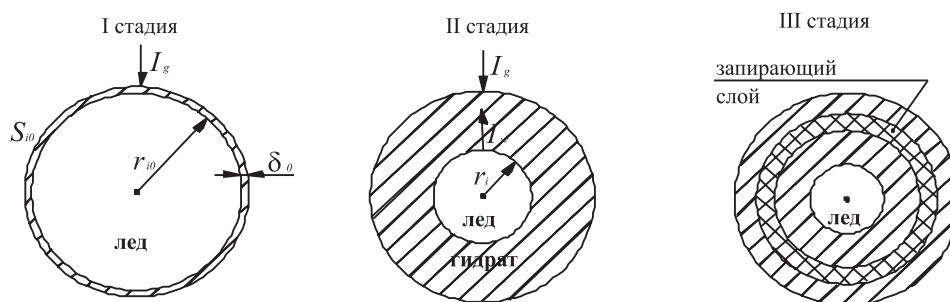


Рис. 1. Три стадии образования газогидрата [4].

$I_g$  — поток газа,  $I_w$  — поток воды,  $S_{i0}$  — первоначальная площадь частицы

Используя формулу (1), нами рассчитана зависимость мольной доли преобразования льда в газогидрат от времени для пропан-бутановой газовой смеси (60% пропана, 40% бутана), для которой были использованы кинетические параметры, полученные в работе [5]. На рис. 2 представлены результаты расчета.

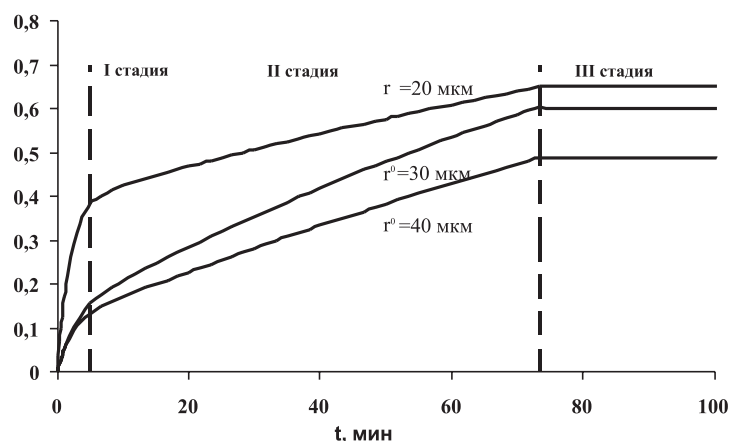


Рис. 2. Зависимость мольной доли образования газогидрата от времени

Из рис. 2 следует важный вывод о том, что чем меньше радиус ледяной частички, тем большая доля преобразовавшегося гидрата получается на стадии I. Для увеличения вклада первой стадии в процесс роста единственно возможным выходом является уменьшение размеров ледяных частиц до микронных размеров, что сопряжено с рядом технологических сложностей.

Одной из них является известный экспериментальный факт, заключающийся в том, что при уменьшении радиуса капель воды до микронных размеров их замерзание не происходит при нуле градусов Цельсия, а смещается в отрицательную область температур. Так, например, для капель диаметром (25-1,5) мкм температура замерзания составляет  $-(22-35)^{\circ}\text{C}$ , соответственно [6]. Этот факт связан с зарождением центров новой фазы в микронном объеме капли. Чем меньше капля, тем более маленький центр должен в ней появиться и тем меньше вероятность этого процесса. Свою роль играет и увеличение поверхностного натяжения, и, следовательно, и давления внутри капли, препятствующего флуктуациям плотности, необходимым для образования центров кристаллизации. Этому эффекту посвящен ряд работ [6], [7].

Таким образом, в проектируемой установке необходимо предусмотреть температурные режимы, которые обеспечили бы высокую степень переохлаждения капель воды для их замерзания.

Следующей важнейшей проблемой при конструировании установки является получение частиц микронного диаметра. Для создания капель очень малого диаметра предлагается использование форсунок. Форсунка создает тонкую струю жидкости большой скорости, которая диспергируется в газ.

Существует критическая скорость газового потока, при превышении которой с поверхности деформированной капли сдувается тонкий слой, распадающийся на очень мелкие капли. Есть основание считать, что сформировавшиеся крупные капли в свою очередь распадаются на еще более мелкие капли. Для количественного описания процесса дробления капель газовым потоком используют модель Вебера [6], в которой для определения диаметра капли  $D$  получена формула:

$$D = \frac{W \cdot R \cdot T \cdot (\sigma_0 + \alpha(T - T_0))}{g^2 \cdot P \cdot M}, \quad (2)$$

где  $W$  — безразмерный коэффициент,  $\rho_g$  — плотность газа,  $g$  — скорость обтекания капли газом,  $P$  — давление газа,  $M$  — молярная масса газа.  $R$  — уни-

версальная газовая постоянная,  $T$  — температура газа,  $\sigma_0$  — поверхностное натяжение при температуре  $T_0$ ,  $\alpha$  — температурный коэффициент поверхностного натяжения воды ( $\alpha = 0.1 \frac{mH}{m \cdot K}$ ).

Для того, чтобы капля начала дробиться, значение  $W$  в потоке должно быть больше  $W_k=2,88$  (критерий Вебера) [7]. Зная величину  $W_k$ , можно оценить максимальный размер капель, соответствующий данной скорости газового потока. Как видно из формулы (2), поверхностное натяжение значительно влияет на диаметр разбиваемой капли. Как следствие, один из технологических путей уменьшения размера капель — добавление ПАВ.

Используя формулу (2), авторы построили график зависимости диаметра капли от скорости газового потока (см. рис 2, параметры для расчета приведены в таблице справа от графика):

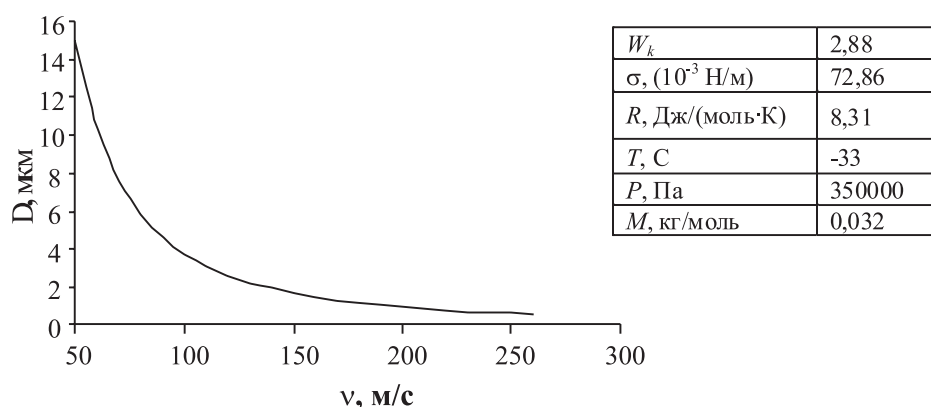


Рис. 2. Зависимость диаметра капель на выходе из форсунки от скорости газового потока

Для решения проблемы создания низких температур нами была использована идея применения вихревой трубки Ранка-Хилша (ВТРХ). Применение подобного способа позволит решить несколько задач. Во-первых, заменить дорогостоящее холодильное оборудование, во-вторых, использовать собственную энергию газа, который имеет высокое давление в пласте, в-третьих, минимизировать количество агрегатов и движущихся частей, повысив их надежность.

Вихревой эффект в ВТРХ, несмотря на довольно продолжительный срок исследований, до сих пор не имеет единого, признанного всеми научного объяснения. Нижеприведенная гипотеза базируется на передаче кинетической энергии в потоке завихренного газа. На рис. 3 представлен принцип работы вихревой трубки: в сопло 3 подается сжатый газ; попадая по касательной в трубу 1, он завихряется и приобретает кинетическую энергию. Газ движется в вихревом потоке с различной угловой скоростью. У оси трубы скорость вращения больше, чем на периферии. Поэтому внутренние слои газа, отдавая кинетическую энергию внешним слоям, выходят через диафрагму 2. Нагретый газ выходит через свободный конец трубы. Расход и температура газа регулируются дроссельным вентилем 4. Температура охлажденного газа зависит от его начальных параметров — давления и температуры, а также от конструкции устройства. При входном давлении  $P=0,41 \text{ МПа}$  и температуре  $20^\circ\text{C}$  газ может быть охлажден до конечной температуры  $-80^\circ\text{C}$  [8-11].

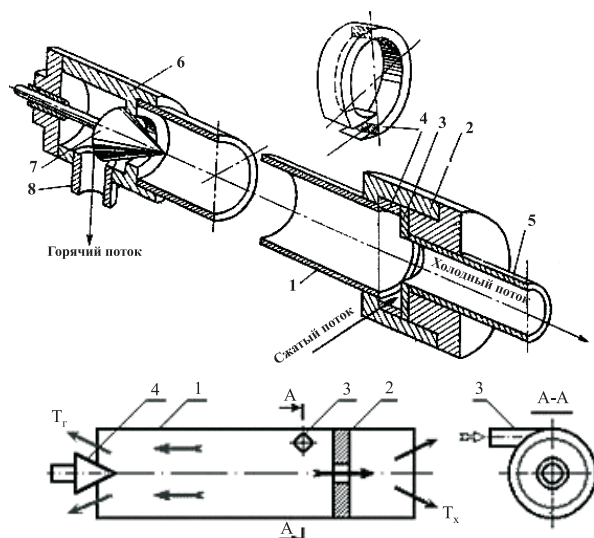


Рис. 3. Схема трубки Ранка-Хилша [10]

Для реализации описанных выше технологических решений нами предложена установка, принципиальная схема которой показана на рис 4.

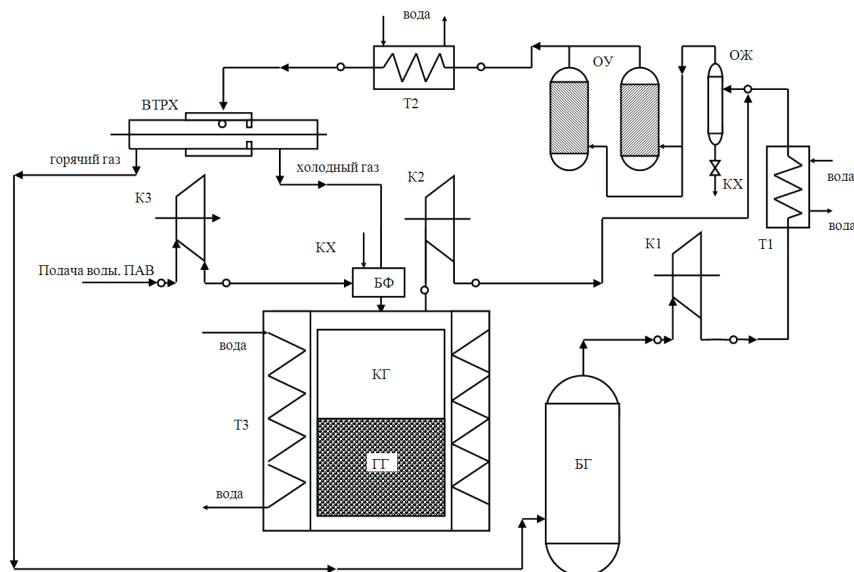


Рис. 4. Принципиальная схема установки для ускоренного роста газогидрата, основанная на трубке Ранка-Хилша

Условные обозначения. К1, К2, К3, — компрессоры; КХ — концевой холодильник; ОЖ — отделитель жидкости; ОУ — осушительное устройство; Т1, Т2, Т3 — рекуперативные теплообменники; ВТРХ — вихревая труба Ранка-Хилша; БФ — блок форсунок; КГ — камера гидратации; БГ — расширительный баллон с газом, ГГ — газовый гидрат

Газ — гидратообразователь подается из баллона (БГ) в систему при помощи компрессора (К1). Затем газ поступает в охладитель (рекуперативный теплообменник) и отделитель жидкости, где выпадает конденсат. Для предотвращения обледенения

ВТРХ газ должен быть полностью осушен, для этих целей предусмотрен блок осушительных устройств, где выпадает весь оставшийся конденсат. Затем газ попадает в еще одно охлаждающее устройство, перед тем как попасть в ВТРХ. Предварительное охлаждение газа позволит повысить КПД ВТРХ. После ВТРХ, где происходит разделение горячего и холодного потоков, холодный поток идет на буфер форсунок, куда поступает жидкость для распыления и ПАВ, а горячий поток поступает в БГ. Далее полученные капельки жидкости поступают в камеру гидратации. Она представляет собой вихревую камеру, в которую под углом поступают капли жидкости, по краям камеры собираются частички льда и опадают на дно, а в центре собирается газ и отводится затем в отделитель жидкости. Предложенная схема является замкнутой и позволяет получать гидрат в непрерывном режиме.

### Выводы

1. Основываясь на современных исследованиях кинетики роста газовых гидратов, сформулированы основные принципы проектирования установки ускоренного роста газогидрата.
2. Используя многостадийную модель гидратообразования, проведен расчет зависимости массовой доли преобразования льда в газогидрат от времени при различных начальных радиусах частиц льда. Показано, что для существенного увеличения скорости роста газогидрата необходимо использовать частицы льда микронного размера.
3. Проведен расчет зависимости диаметра частиц льда от скорости газового потока. Определены термобарические и другие важные для проектирования установки технические параметры.
4. На основе полученных результатов разработана схема установки для ускоренного роста газогидрата из ледяной пыли, важным элементом которой является трубка Ранка-Хилша.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басниев К.С. Природные газогидраты: ресурсы, проблемы, перспективы // Сер. «Академические чтения». Вып. 28. М.: ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина. 2003. 20 с.
2. Makogon, Y.F., Holditch, S.A., Holste, J.C., Makogon, T.Y. Aspects of gas hydrate kinetics // Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Gas Hydrates. Yokohama. 2002. P. 531-536.
3. Черкеский Н.В., Михайлов Н.Е. Размер равновесных критических зародышей газовых гидратов // ДАН СССР. 1990. Т. 312. № 4. С. 968-971.
4. Staykova, D.K. Werner, F.K. Salamatin, A.N., Hansen T. Formation of Porous Gas Hydrates from Ice Powders: Diffraction Experiments and Multistage Model // J. Phys. Chem., 2003. № 37. P. 99-111.
5. Шабаров А.Б., Ширшова А.В., Данько М.Ю. и др. Экспериментальное исследование газогидратообразования пропан-бутановой смеси // Вестник ТюмГУ. 2009. №6. С. 62-72.
6. Сморгин Г.И. Теория и методы получения искусственного льда. Новосибирск: Наука. 1988. 281 с.
7. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука. 1984. 232 С.
8. Makogon, Yu.F. Hydrates of Hydrocarbons. Tulsa: Pennwell Publishing Corp. 1997. 484 p.
9. Sloan, E.D. Clathrate hydrates of natural gases. 2<sup>nd</sup> ed. NY: Marcel Dekker, 1998. 705 p.
10. Меркулов А.П. Вихревой эффект и его применение в технике. Самара: Оптима. 1997. 184 с.
11. Аликина О.Н. Гидродинамика и теплообмен в вихревой трубке Ранка-Хилша (Вычислительный эксперимент). Автореф. дисс. ... к. ф.-м. н. Пермь, 2003.