

УДК 66.011:66.040:622.691.2

*М.М. Педченко, к.т.н. доц.
Полтавський національний технічний університет
імені Юрія Кондратюка
Н.М. Педченко
Харківський національний університет
імені В.Н. Каразіна*

ОБГРУНТУВАННЯ ПЕРСПЕКТИВ ЗАСТОСУВАННЯ РІДИННО-ГАЗОВОГО ЕЖЕКТОРА З ПОДОВЖЕНОЮ КАМЕРОЮ ЗМІЩУВАННЯ В ЯКОСТІ РЕАКТОРА ГІДРАТУУТВОРЕННЯ

Виконано аналіз відомих конструкцій контактних пристроїв для утворення газових гідратів. Обгрунтовано можливість застосування водо-газових ежекторів з подовженою камерою зміщування в якості реакторів гідратуутворення. Запропоновано спосіб і принципову схему установки для виробництва газового гідрату.

Ключові слова: гідратуутворення, газовий гідрат, контактний пристрій, ежектор, теплоперенос, масопередача.

Постановка проблеми і стан її дослідження. Проблема раціонального використання ресурсів вуглеводневих газів залишається актуальною для нафтогазовидобувної галузі країни. Передусім це стосується технологій накопичення, транспортування та зберігання ресурсів попутного нафтового газу, шахтного метану, природного газу малодобітних та малих родовищ.

Перспективним напрямком вирішення проблеми є впровадження технології, заснованої на здатності молекул води і газу утворювати відносно стійкі структури – газові гідрати.

Дослідження показали, що газові гідрати у відповідних умовах достатньо довгий час залишаються у стабільному стані і можуть використовуватись для транспортування газу на значні відстані [1].

Газові гідрати – це тверді кристалічні з'єднання типу $M \cdot nH_2O$, що утворюються при певних термобаричних умовах із води і низькомолекулярних газів, із розміром молекул у межах 3,8...9,2 Å. За зовнішнім виглядом вони схожі на сніг чи лід. Газові гідрати відносяться до клатратних сполук або сполук включення [2 – 4], оскільки молекули газів («гості») вбудовуються в молекулярні порожнини льодоподібного каркаса («господаря»), утвореного молекулами води за допомогою водневих зв'язків. В 1 м³ газогідрату може утримуватися 160 м³ метану за нормальних умов [5, 6]. Процес утворення газогідрату ендотермічний, а

розкладання – екзотермічний. Теплота розкладання гідрату метану ($\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) на газ і рідку воду складає 54,2 кДж/моль [7].

Однак процес гідратоутворення, що лежить в основі газогідратних технологій, потребує інтенсивного зв'язування значних обсягів газу в газогідратну форму. Його ефективність і рівень технічної досконалості контактних пристроїв для здійснення процесу визначають економічні показники технології і якість цільового продукту.

Мета праці: проаналізувати сучасний стан і тенденції розвитку технологій виробництва штучного газогідрату; обґрунтувати параметри процесу; запропонувати перспективний спосіб гідратоутворення та його апаратне забезпечення

Дослідження багатьох авторів показали [8], що у загальному вигляді швидкість росту гідратів можна виразити через співвідношення

$$r = \alpha \Delta T^\beta, \quad (1)$$

де r – швидкість поглинання газу при гідратоутворенні; α і β – константи, значення яких залежать від енергії на перемішування компонентів системи.

У системі «чиста вода – газ» основний ріст гідратів відбувається на міжфазовій поверхні «вода – газ» навколо зародків кристалізації. Це так званий поверхнево-плівковий ріст гідратів. Радіальна швидкість росту плівки гідрату на поверхні контакту «вода – газ» в реакторі без перемішування складає сотні мкм/с. Після перекриття вільної поверхні води кіркою гідрату, швидкість гідратоутворення різко зменшується. Подальший ріст гідратів визначається дифузійною водою і газу до фронту гідратоутворення через кірку гідрату. Такий механізм росту гідратів отримав назву об'ємно-дифузійного [9].

Після утворення гідратної плівки і перекриття нею усієї вільної міжфазової поверхні «вода – газ», процес гідратоутворення різко сповільнюється. Це пов'язано із тим, що у таких умовах ріст гідрату лімітується дифузійною молекулами води і газу через його плівку. Наприклад, радіальна швидкість росту плівки гідрату метану й етану на вільній поверхні «вода – газ» становить 0,05 – 0,7 мм/с і залежить від величини переохолодження і тиску [9, 10]. Проте, відразу після покриття всієї міжфазової поверхні шаром гідрату, швидкість потовщення плівки (осьова швидкість росту гідратів) складає 1 – 3 мм/год і далі з часом експоненціально сповільнюється практично до нуля [9, 3].

Для продовження процесу росту газових гідратів необхідне руйнування кірки гідрату і постійне оновлення міжфазної поверхні «вода – газ». Це зазвичай досягається шляхом перемішування вмісту реактора.

Пристрої для виробництва штучних гідратів відрізняються між собою способами створення міжфазного контакту «вода – газ»: розпиленням води в газову фазу; введенням газу у рідку фазу шляхом барботування; комбінованим способом уводу реагентів. Під час розпилення на межі

контакту «газ – вода» відбувається гідратування за таким механізмом [11]:

- 1) утворення зародка газогідрату на межі «газ – вода»;
- 2) краплі вкриває кірка газогідрату товщиною до 0,04 мм;
- 3) кірка потовщується до 0,24 мм і вода капілярами гідрату піднімається до газової фази (швидкість процесу різко падає). Оскільки рідина мало стискується, то зовнішній тиск газу не може розламати кірки. Таким чином, частина води (причому досить значна) захоплюється гідратом. Її важко вилучити або зв'язати у газогідрат.

Під час барботування газу до рідини гідратною кіркою укриваються бульбашки [12]. Оскільки газ стисливий, то в такому випадку проявляється «ефект яйця»: кірка під дією тиску зламиться всередину. Навколо утворених частинок кірки формується гідрат. Отже, при такому способі гідратування кількість захопленої води є значно меншою. Захоплення гідратними структурами бульбашок газу в кінцевому рахунку призводить до покращення якості отриманої продукції.

Більшість відомих досліджень газових гідратів у основному зосереджені на вивченні механізму їх утворення і дисоціації [13, 14]. При цьому їх результати показали, що ці процеси відбуваються досить повільно. Утворення гідратів у лабораторних умовах зазвичай займає від 6-ти годин до декількох днів і тижнів. На рис. 1 показана зміна швидкості споживаються газу в процесі гідратування з часом [15].

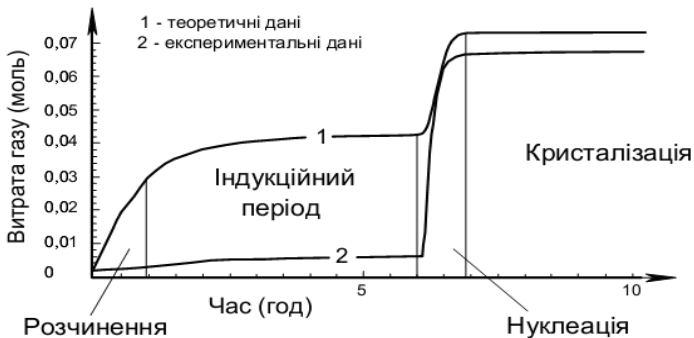


Рисунок 1 – Порівняння теоретичних і експериментальних даних кінетики гідратування [15]

Розробка промислово прийнятної процесу виробництва газових гідратів потребує значного (до кількох секунд) скорочення тривалості його етапів. Як показано вище, збільшення площі контакту води і газогідрату є одним із критичних факторів прискорення процесу гідратування. Крім

того, для здійснення інтенсивного і безперервного процесу гідратоутворення необхідно безперервно видаляти тепло, що виділяється.

У роботі [16] проблему збільшення площі контакту фаз «газ – рідина» вирішують шляхом подрібнення води на краплі малого діаметру за допомогою форсунок оригінальної конструкції та її подачі в атмосферу газу. При цьому, як стверджують автори, проблему захоплення вільної води при утворенні на краплях щільної гідратної кірки вони вирішили шляхом отримання крапель мікронного розміру.

У роботі [17] було досліджено кінетику утворення гідрату на поверхні краплі води в атмосфері газу та на поверхні газової бульбашки в об'ємі рідини (при температурах і тисках гідратоутворення). Зафіксовано, що гідратна кірка на краплі починає утворюватись від основи (нержавіючої сталеві трубки) і поширюється вниз (гравітація). У подальшому вся відкрита поверхня вкривається гідратною кіркою. Утворення гідрату на поверхні зануреної у воду газової бульбашки відбувається, починаючи з її верхньої частини і поширюється вниз по зовнішній поверхні, протягом декількох секунд.

Процес утворення гідрату в об'ємах краплі води та газової бульбашки після утворення на їх поверхні щільної гідратної кірки значно сповільнюється або практично припиняється. На те, що гідратна кірка створює бар'єр, який перешкоджає контактуванню між газом і водою, показано також у [18, 19].

Таким чином, основними умовами інтенсивного виробництва штучного газогідрату є створення в реакційній зоні установки максимального міжфазного контакту (газу і води) та відповідних термобаричних умов. При цьому важливим є ефективне відведення теплоти гідратоутворення.

Організація безперервного технологічного процесу в промислових масштабах потребує постійного виведення з реакційної зони і установки отриманого цільового продукту (газогідратної маси). При цьому газогідратна решітка може заповнюватись молекулами газу неповністю, а значна кількість води захоплюється у склад газогідрату. Її видалення є не завжди ефективним. У той же час, у результаті захоплення рідиною, бульбашки газу покриваються гідратною кіркою, яка легко руйнується. Тому для виробництва газогідрату із мінімальним вмістом води доцільно вводити газ до об'єму води. Але проблемою цього способу є зменшення розміру бульбашок і подовження часу їх знаходження у рідині.

Основним елементом установок для виробництва газогідрату є реактори - контактні пристрої для утворення газових гідратів. Однак той факт, що на даний момент у світі створено тільки декілька установок напівпромислового виробництва газогідратів, говорить про недосконалість існуючих технічних рішень для виконання вищезазначених умов.

Аналіз інформації стосовно пристроїв для виробництва газогідратів показує, що більшість запропонованих конструкцій реакторів мають

досить значні розміри і являють собою ємності для високого тиску зі складним допоміжним обладнанням (мішалки, розпилювачі, барботажні пристрої, пристрої для виведення продукції, системи охолодження та ін.).

Поряд з тим, останніми роками розширилися межі застосування струминних апаратів для здійснення тепломасообмінних процесів. Так, для створення міжфазного контакту застосовують рідинно-газові ежектори. Не поступаючись за інтенсивністю масопереносу системам із механічними мішалками, вони не містять рухомих елементів і складного приводу, а параметри процесу легко регулюються зміною витрати циркулюючої рідини [20]. Можливість розширення сфер застосування струминних апаратів, а саме рідинно-газових, обґрунтовано в роботах [21, 22]. Так, наприклад, рідинно-газові струминні апарати з подовженою камерою змішування запропоновано використовувати в конструкції струминних абсорберів і флотаційних установок. У результаті досліджень було показано можливість створення за допомогою рідинно-газових струминних апаратів відповідної конструкції значної площі міжфазного контакту, що повністю задовольняє вимогам процесу абсорбції [23].

Виходячи з того, що створення максимального контакту фаз є однією з основних умов процесу гідратування, враховуючи важливість абсорбційної складової в цьому процесі і можливість використання струминних апаратів за прямим призначенням (як пристроїв перекачування матеріальних потоків і підвищення їх тиску), можна зробити висновок про доцільність використання рідинно-газових струминних апаратів з подовженою камерою змішування в якості пристроїв для гідратування.

Як зазначено вище, для виробництва газогідрату із мінімальним вмістом води доцільно вводити газ в об'єм води, але проблемою є зменшення розміру бульбашок і подовження часу їх знаходження у рідині.

Таким чином, застосування у складі газогідратної установки такого контактної пристрою дозволить вирішити, як мінімум, проблему введення газу до об'єму води у вигляді достатньо дрібних бульбашок. (При цьому питання впливу довжини камери змішування на швидкість тепломасопереносу, при гідратуванні за надзвичайно малий проміжок часу (у порівнянні із відомими даними про швидкість процесу), повинно стати предметом подальших експериментальних досліджень.)

Також передбачається, що подовжена камера змішування, крім усього іншого, виконуватиме функцію зони турбулентних пульсацій, де бульбашки газу, у процесі утворення навколо них гідратної кірки, піддаються змінній деформації. При цьому відбуватиметься постійне руйнування кірки за рахунок «ефекту яйця». Утворена таким способом водогазогідратна суміш міститиме мінімальну кількість захоплених гідратом крапель води. Це спростить виконання наступних технологічних операцій сепарації і осушення.

На рис. 2 представлено схему установки для виробництва газогідрату на основі водо-газового ежектора [24].

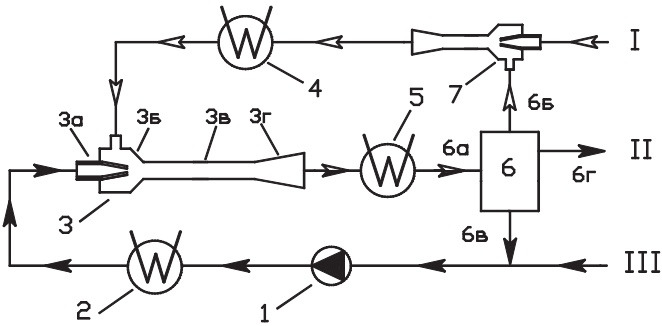


Рисунок 2 – Схема установки виробництва газогідрату на його основі водо-газового ежектора з подовженою камерою змішування: 1 – насос подачі води; 2, 4 – теплообмінники; 3 – ежектор із подовженою камерою змішування; 3,а – сопло; 3,б – конфузур; 3,в – камера змішування; 3,г – дифузур; 5 – теплообмінник «труба в трубі»; 6 – трьохфазний сепаратор; 7 – газо-газовий ежектор; потоки: I – газ; II – газогідрат; III – вода

Установка працюватиме наступним чином.

Вода після насоса 1 під тиском 12 – 18 МПа охолоджується в теплообміннику 2 до температури 273 К, надходить у сопло 3,а струминного апарата 3. Газ під тиском 0,5 – 8,0 МПа виконує роботу по стисненню газу рециклу із сепаратора 6 в ежекторі 7, охолоджується до температури 258 – 270К і надходить у конфузур 3,б ежектора 3. У результаті взаємодії потоків, при їх активному контактуванні в камері змішування 3,в ежектора 3, відбувається зв'язування переважної кількості газу в газогідрат та підвищення температури потоку на виході з дифузора за рахунок виділення теплоти гідратуутворення і перетворення частини енергії потоку в теплову. Утворена суміш води, газу і газогідрату з ежектора 3 надходить до однопотокового кожухотрубного теплообмінника 5, де відбувається її незначне охолодження, укрупнення гідратних структур за рахунок їх коагуляції і початкове фазове розділення. Із теплообмінника 5 суміш надходить у сепаратор 6, де відбувається її розділення на газогідрат, газ і воду. Із сепаратора 6 виводиться відсепарована газогідратна маса (потік II), вода і газ. При цьому, потік відсепарованої води йде на рецикл разом із потоком води підживлення (потік III) через насос 1, а газ – на рецикл через ежектор 7.

Висновки.

1. Встановлено, що конструкції відомих установок виробництва газогідрату і реакторів гідратуутворення потребують подальшого удосконалення своїх техніко-економічних показників.

2. У результаті проведеного аналізу відомих конструкцій контактних пристроїв, особливостей газових гідратів та процесу гідратуутворення,

встановлено, що вимогу створення якісного контактування фаз можуть задовольнити пристрої на основі струминних апаратів. Серед них найбільш перспективними з точки зору простоти, надійності, ефективності та максимального врахування особливостей газових гідратів є рідинно-газові ежектори з подовженою камерою змішування.

3. Запропоновано спосіб і схемне рішення установки для виробництва газогідрату

4 Предметом подальших експериментальних досліджень повинно стати питання впливу довжини камери змішування на ефективність тепломасопереносу в процесі гідратоутворення.

Література

1. Gudmundsson J.S. Storing Natural Gas as Frozen Hydrate/J.S. Gudmundsson, M. Parlactuna, A.A. Khokhar // *SPE Production & Facilities*. – 1994. – Vol. 9 No.1 (Feb.). – P.69 –73.
2. Бык С.Ш. Газовые гидраты / С.Ш. Бык, В.И. Фомина. – М.: ВИНТИ, 1970. – 126 с.
3. Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование / Ю.Ф. Макогон. – М.: Недрa, 1985. – 232 с.
4. Требин Ф.А. Добыча природного газа / Ф.А. Требин, Ю.Ф. Макогон, К.С. Басниев. М.: Недрa, 1976. – 368 с.
5. Якушев В.С. Современное состояние газогидратных технологий. Обз. инф. / В.С. Якушев, Ю.А. Герасимов, В.Г. Квон, В.А. Истомин. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2008. – 88 с.
6. Макогон Ю.Ф. Природные гидраты: открытие и перспективы / Ю.Ф. Макогон // *Газовая промышленность*. – 2001. – №5. – С. 10 – 16.
7. Результаты первых экспериментальных определений теплот разложения гидратов природного газа / Н.В. Черский, А.Г. Гройсман, Л.М. Никитина, В.П. Царев. – Доклад АН СССР. – 1982. – Т. 265. – № 1. – С. 185 – 189.
8. Истомин В.А. Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. – М.: Недрa, 1992. – 236 с.
9. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов / Ю.Ф. Макогон. – М.: Недрa, 1974. – 208 с.
10. Freer E.M. Methane hydrate film growth kinetics / E.M. Freer, M.S. Selim, E.D. Sloan // *Fluid Phase Equilib.* – 2001. – Vol. 185. – P. 65 – 75.
11. Natural Gas Hydrate and Growth on Suspended Water Droplet / [D.L. Zhong, D.P. Liu, Z.M. Wu, L.Zhang] // *Proceeding of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, CANADA, July 6 – 10, 2008.* – 11 p.
12. Gumerov N.A. Dynamics of bubbles in conditions of gas hydrate formation / N.A. Gumerov, G.L. Chahine // *8th International Offshore and Polar Engineering Conference, Montréal, Canada, May 24 – 29, 1998.* – 11 p.

13. Sloan E.D. *Clathrate Hydrates of Natural Gases* / E.D. Sloan., C. Koh., 3rd Edition; CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC: Boca Raton, FL, USA, 2008.
14. Taylor C.E. *Advances in the Study of Gas Hydrates* / C.E. Taylor, J.T Kwan // Kluwer Academic / Plenum Publishers: – New York, NY, USA, – 2004.
15. Chacin M.C.G. *Phenomenological modeling of hydrate formation and dissociation. In Advances in the Study of Gas Hydrates* / M.C.G. Chacin, R.G. Hughes, F. Civan, C.E Taylor // Kluwer Academic/Plenum Publishers: – New York, NY, USA. – 2004. – P. 27–38.
16. Welander P. *Designing and optimizing gas/liquid reactions for: Environmental processes/chemical reactions/heat transfer* / P. Welander, T.L. Vincent. // *Brochure from Exhibition at the Chem Show.* – New York – NY, USA. – 1999.
17. Brown. T.D. *Rapid Gas Hydrate Formation Processes: Will They Work?* / T.D. Brown, C.E. Taylor, M. P. Bernardo // *Energies.* – 2010. – Vol. 3, – P. 1154 – 1175.
18. Mori Y.H., Mochizuki T. *Mass transport acrossclathrate hydrate films—A capillary permeation model* / Y.H. Mori, T. Mochizuki // *Chem. Eng. Sci.* – 1997. – Vol. 52, 3613–3616.
19. Kobayashi I. *Microscopic observations of clathrate-hydrate films formed at liquid/liquid interfaces. I. Morphology of hydrate films* / Ito Y, Kobayashi, Y.H. Mori // *Chem. Eng. Sci.* – 2001. – Vol. 56. – P. 4331 – 4338.
20. Соколов Е.Я., Зингер Н.М. *Струйные аппараты* / Е.Я. Соколов Н.М. Зингер – 3-е изд., перераб. – М.: Энергоатомиздат, – 1989. – 352 с.
21. Блазнов А.Н. *Малогобаритные абсорберы на основе струйных аппаратов/ Прикладные аспекты совершенствования химических технологий и материалов: Материалы Всероссийской научно-практической конференции. Часть 2* /А.Н. Блазнов, Д.В. Чащиков, В.А. Куничан // – Бийск, БТИ АлтГТУ им. Ползунова: Изд-во АлтГТУ, 1998, С. 181 – 185.
22. *Массообмен и поверхность контакта фаз в кожухотрубном струйно-инжекционном абсорбере*/ В.Н. Лепилин, А.Г. Новоселов, В.Б. Тишин, С.Х. Ибрагимов. – ЖПХ, 1986. – №10. – С. 2203 – 2208.
23. Блазнов А.Н.сов Ю.Н, Куничан В.А. *Использование жидкостно-газовых струйных аппаратов для интенсификации массообмена / Материалы II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий»/ А.Н. Блазнов, Ю.Н. Денисов, В.А. Куничан // – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – Т. 2. – С. 255 – 257.*
24. Пат. України на винахід № 105208 Застосування рідинно-газового струминного апарата з подовженою камерою змішування як контактного пристрою для утворення газових гідратів / Педченко Л.О., Педченко М.М.; заявник і власник патенту Педченко М.М. – № а 2011 11349; опубл. 25. 04. 2014; Бюл. № 8.

UDC 66.011:66.040:622.691.2

*M.M. Pedchenko, PhD, Associate Prof.
Poltava National Technical Yu.Kondratuk University
N.M. Pedchenko
Kharkiv National V.N. Karazin University*

**SUBSTANTIATION OF PERSPECTIVES OF USE OF
LIQUID-GASEOUS EJECTOR WITH THE EXTENDED CELL
OF MIXING AS REACTOR OF THE FORMATION OF GAS
HYDRATES**

The analysis of the known constructions of contact devices for formation gas hydrates is executed by the authors. Possibility of use of liquid-gaseous ejectors with the extended cell of mixing as a reactor of formation of gas hydrates is substantiation. A method and principle scheme of installation for the production of gas hydrate are offered in the article.

Keywords: formation of gas hydrates, gas hydrate, contact device, ejector, heat conduction, mass transfer.

УДК 66.011:66.040:622.691.2

*М.М. Педченко, к.т.н. доц.
Полтавский национальный технический университет
имени Юрия Кондратюка
Н.М. Педченко
Харьковский национальный университет
имени В.Н. Каразина*

**ОБОСНОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВ ПРИМЕНЕНИЕ
ЖИДКОСНО-ГАЗОВОГО ЭЖЕКТОРА С УДЛИНЕННОЙ
КАМЕРОЙ СМЕШЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ РЕАКТОРА
ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ**

Авторами выполнен анализ известных конструкций контактных устройств для образования газовых гидратов. Обоснованна возможность применения водо-газовых эжекторов с удлиненной камерой смешения в качестве реакторов гидратообразования. Предложены способ и принципиальная схема установки для производства газового гидрата.

Ключевые слова: гидратообразование, газовый гидрат, контактное устройство, эжектор, теплоперенос, массопередача.