

Газовые гидраты

Перспективы энергетического использования и
физико-химические аспекты

И.Г. Донской к.т.н., с.н.с. лаб. 72 ИСЭМ СО РАН

С.Я. Мисюра к.т.н., н.с. лаб. 1.1 ИТ СО РАН



Что такое газовый гидрат



Рис. из [Газогидраты: технология добычи и перспективы разработки, АЦ при Правит. РФ, 2013]

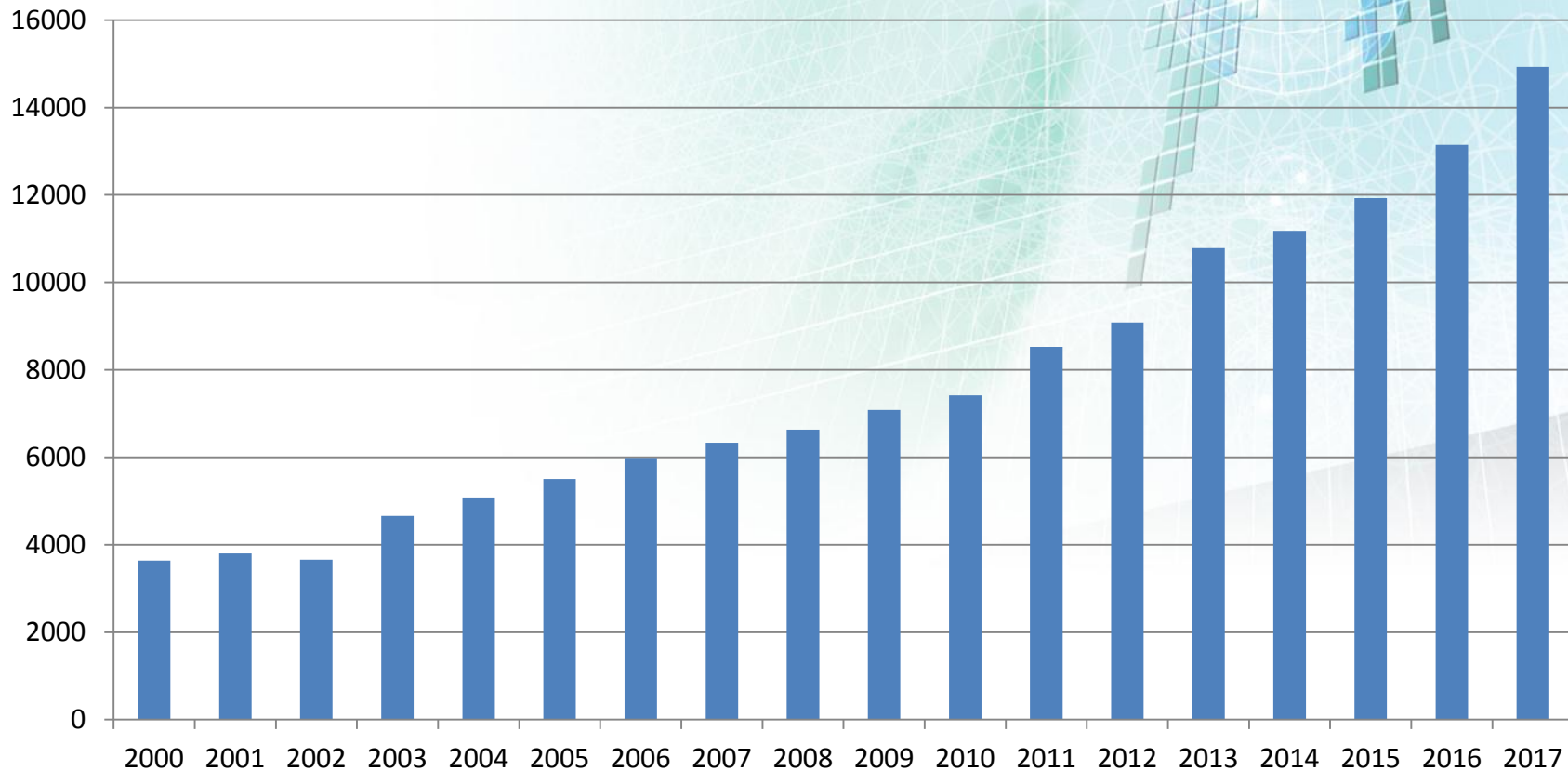
- Устойчивая при высоких давлениях и низких температурах, похожая на обычный лед/снег фаза
- Содержит большую массовую долю воды (>70-90% в зависимости от газа-гидратообразователя)
- Широко распространен в литосфере (вечная мерзлота), гидросфере (донные отложения)

История открытий

- XVIII-XIX вв. – классические работы Пристли, Пелетье, Карстена, Дэви
- 1930-е гг. – обнаружены первые гидратные пробки
- 1940-е гг. – гипотеза о существовании газовых гидратов в мерзлоте (Черский и др.)
- 1950-е гг. – рентгеноструктурные исследования (Штакельберг и др.)
- 1960-е гг. – открытие подземных залежей гидратов на севере СССР; добыча газа на Мессояхском месторождении (глубина 750 м, до 1990 г.)
- 1970-е гг. – открытие донных залежей гидратов в Черном и Каспийском морях
- 1990-2000-е гг. – открытие гидратов на дне Байкала

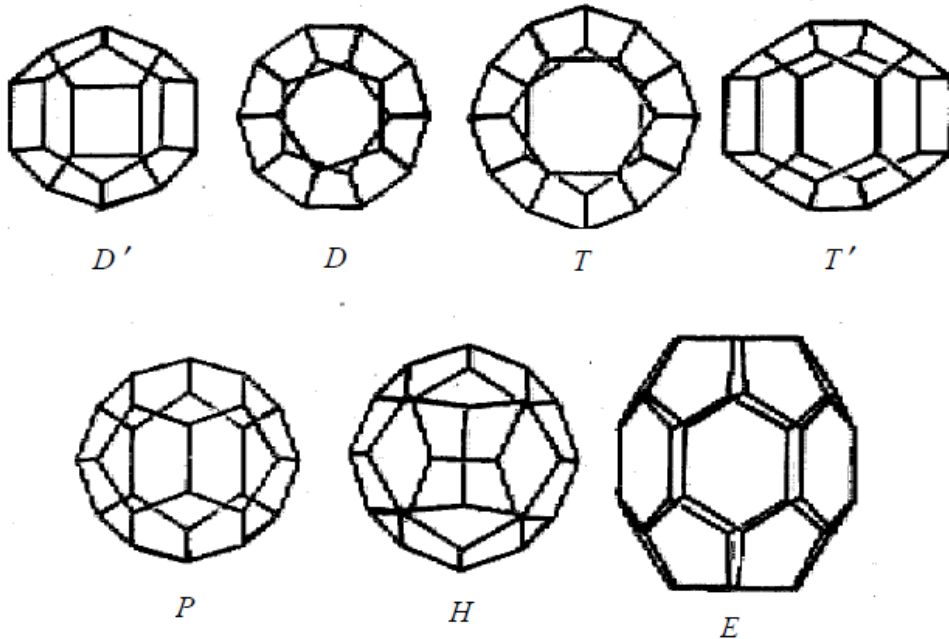


Динамика публикаций по газовым гидратам



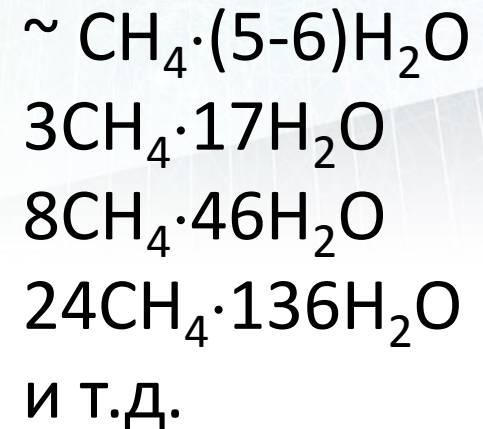
База научных публикаций ScienceDirect (поиск по запросу “gas hydrate”)

Ячейки гидратов



Кузнецов Ф.А. и др. РХЖ, 2003

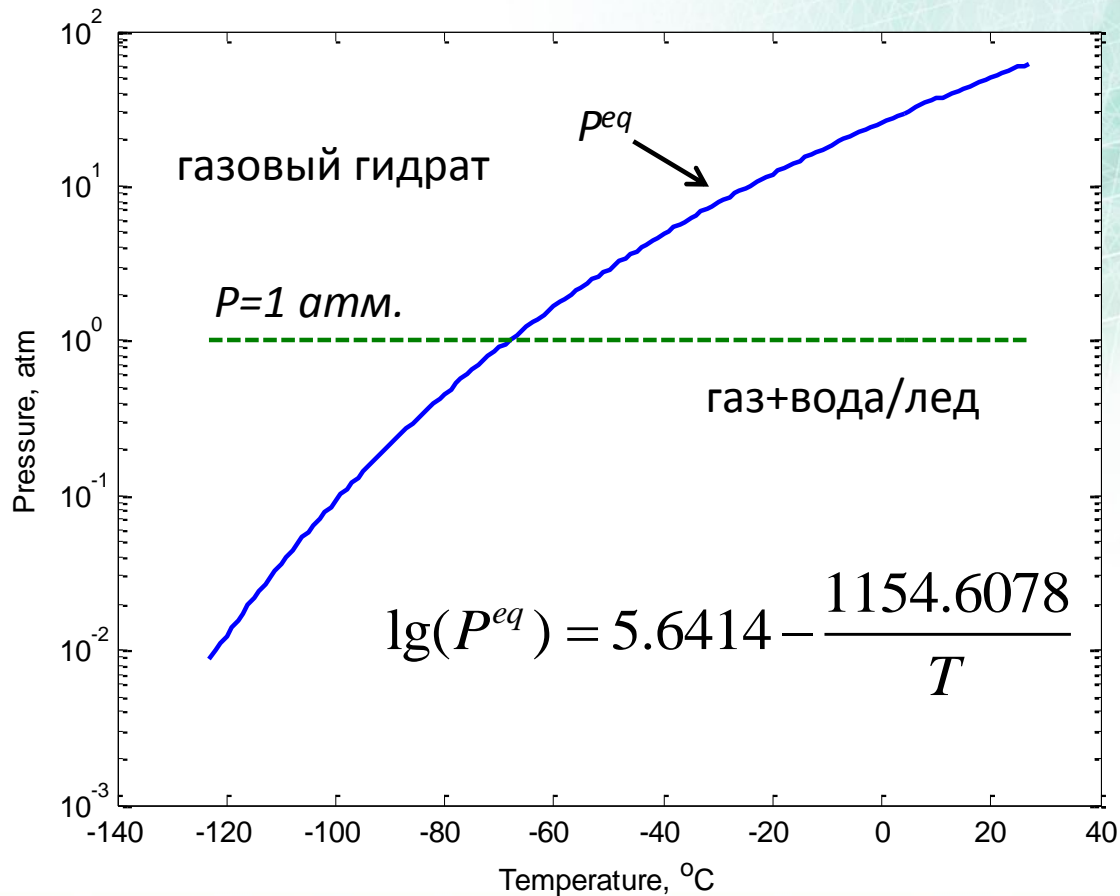
Можно получить гидраты практически любых газов (даже благородных), бинарные гидраты, смеси гидратов разных структур и т.д.



Свойства и распространенность метангидратов

- $\rho = 0.9-1.0 \text{ кг/м}^3$
 $C_p = 2 \text{ кДж/кг}$
- Теплота сгорания метана, содержащегося в 1 кг гидрата: ок. 6 МДж
- Теоретическая температура горения ок. 600°C
- Оценки по запасам сильно разнятся: от ~ 300 до $\sim 3\,000$ трлн м^3 (на CH_4)
- На 97% поверхности морского дна потенциально могут быть залежи гидратов
- Большая часть запасов – мелкозернистые донные отложения

Области существования гидрата метана



Естественные условия:

- Холодные газонасыщенные породы – за счет низкой температуры
- Море глубже ок. 500 м – за счет давления

Искусственные условия:

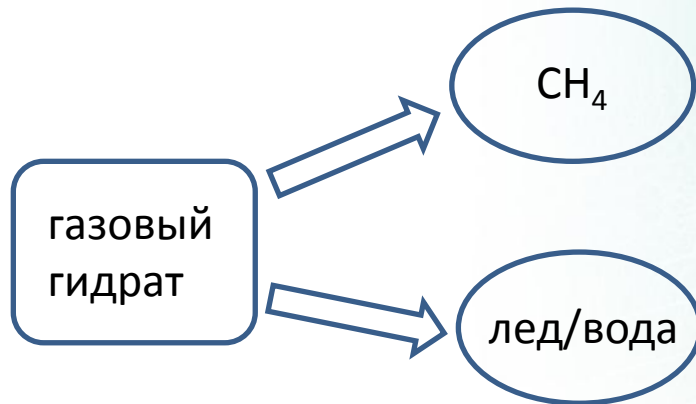
- Газотранспортные трубы
- Газовые скважины на Севере

Формула из [Механика образования гидратов в газовых потоках, 1976]

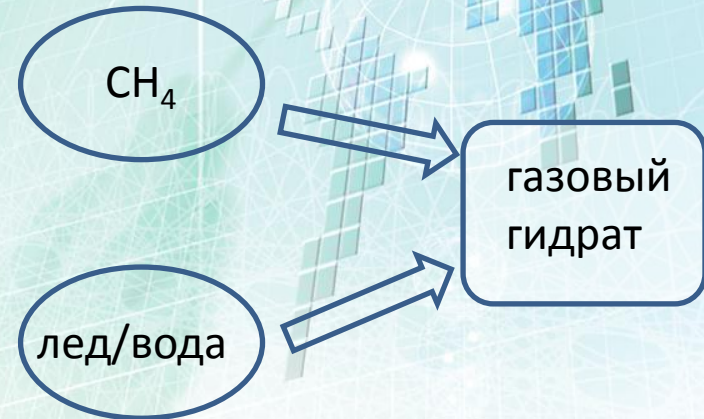
ИНСТИТУТ СИСТЕМ ЭНЕРГЕТИКИ ИМ. Л.А. МЕЛЕНТЬЕВА СО РАН



Использование газовых гидратов

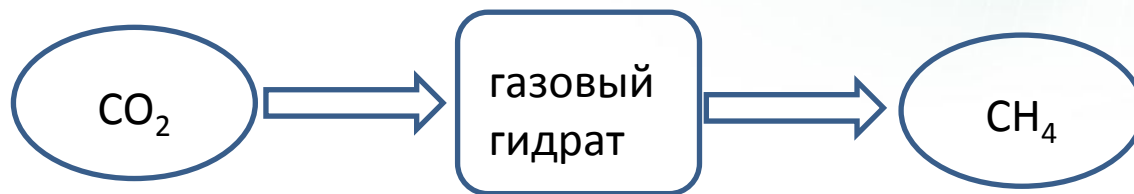


Добыча горючих газов



Транспорт газа, связывание влаги

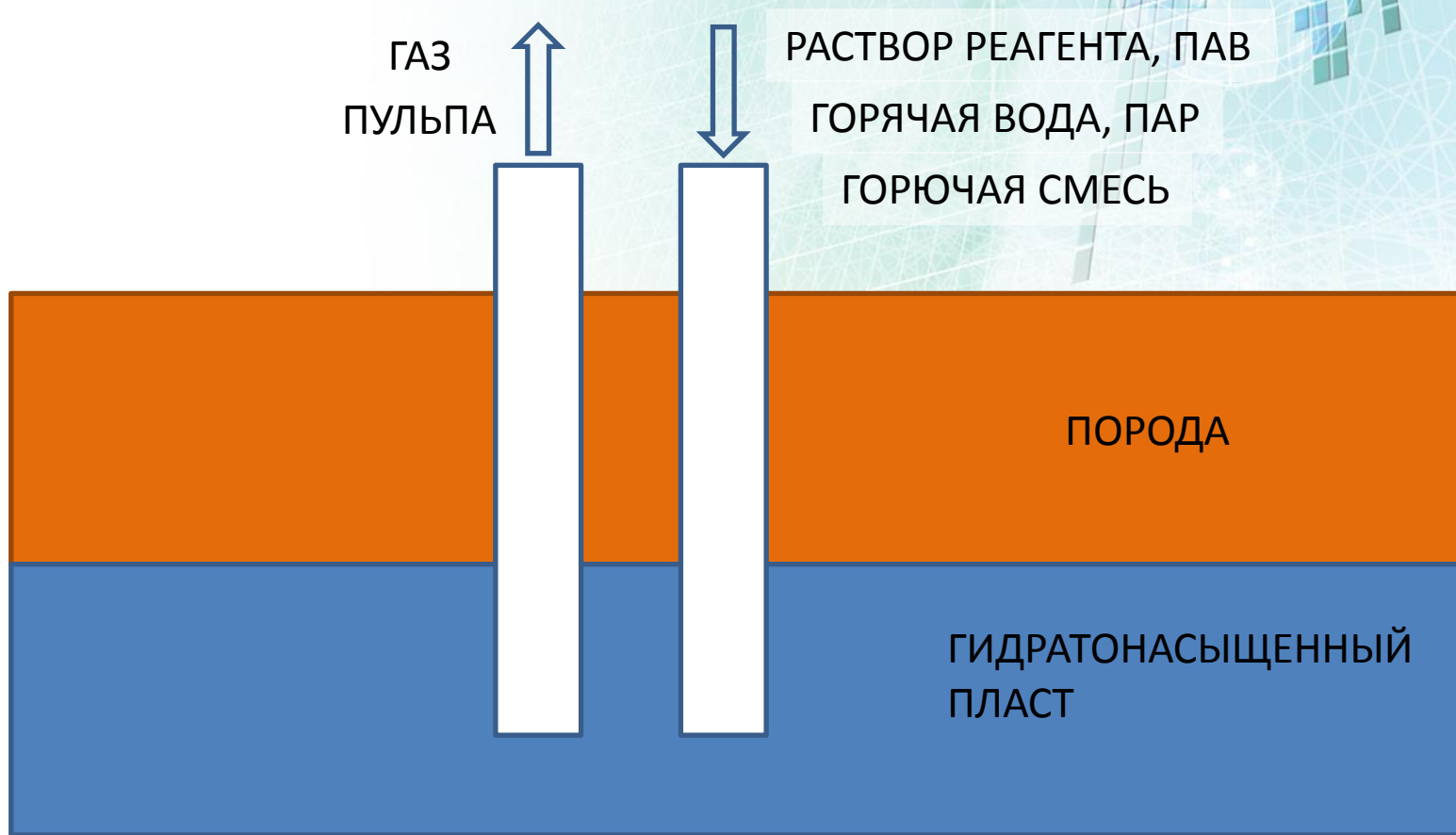
1 м³ гидрата ~ 100-200 м³ газа



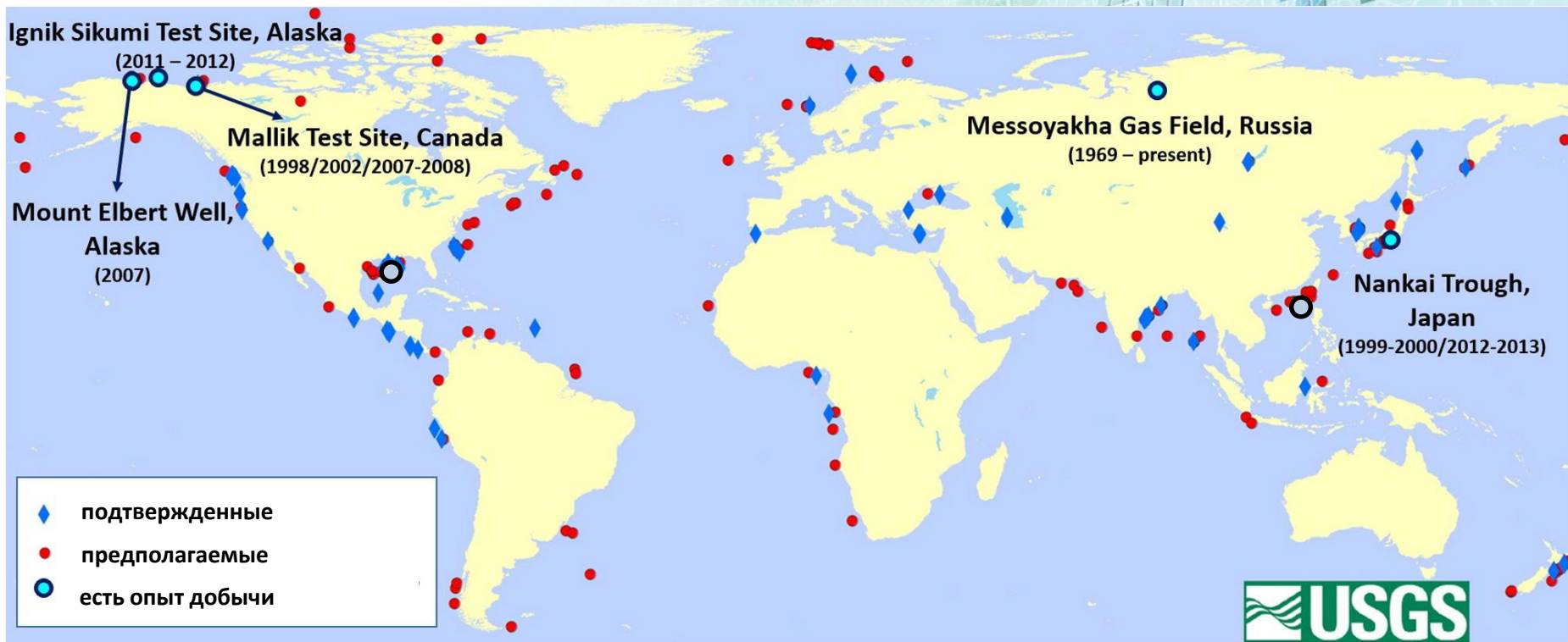
Захоронение парниковых газов

Пока нет крупномасштабного применения
Mitsui Eng. & Shipbuild., Chugoku Electr. Pow. (с 2006 г.) – транспорт газогидратных брикетов для малой ТЭС

Возможные способы добычи газа из гидратных залежей



Найденные и предполагаемые месторождения



Chong Z.R. et al // App. Energy 2016

Проекты по добыче газа из гидратных залежей (опубликованные данные)

- Маллик (Канада), Япония-Канада-США-Германия-Индия (2002, 2007-2008), JOGMEC, BP, ChevronTexaco (горячая вода, депрессия)
- Аляска, США-Япония-Норвегия (2007, 2008-2013), ConocoPhillips, JOGMEC (инжекция CO₂ и спиртов)
- Мексиканский залив, США (2009), Chevron et al. (депрессия)
- Полуостров Ацуми, Япония (2012-2013), JOGMEC, JAREX, Japan Drilling (депрессия, 20 тыс. м³/день)
- Южно-Китайское море (2017), государственная программа Китая, добыча с глубины 1.2 км + 200 м (извлечение гидратной пульпы)

Проблемы добычи газа из гидратов

- Бурение, эрозия, балласт
- Нестабильный выход газа
- Образование полостей, опасность оползней
- Неустойчивость залежей, опасность «взрывного» газовыделения

Прогнозы

- Сейчас гидратный газ стоит в 2-3 раза дороже, чем обычный
- МЭА (2013): до 2035 г. гидраты не будут играть значительной роли
- Прогноз-2040 от ИНЭИ (2013): «До 2040 г. не ожидается экономически эффективной промышленной технологии добычи газогидратов.»
- Прогноз Геологической службы США до 2030 (2011, 2017): пробные разработки в зоне вечной мерзлоты начнутся не ранее 2022 г., на морском дне не ранее 2025 г.
- Программы R&D: в США DOE выделяет ок. \$70 млн/год; в Китае \$100 млн/год



Газовые гидраты и климат

- Глобальный баланс углерода
- Теория «метанового ружья» (clathrate gun)
 - метан это парниковый газ
 - выделение метана в атмосферу приводит к увеличению скорости его выделения
 - дополнительные риски при масштабной добыче
- Захоронение парниковых газов в гидратной форме
 - замещение метана в гидратонасыщенных породах
 - образование «гидратных шапок» над подземными резервуарами

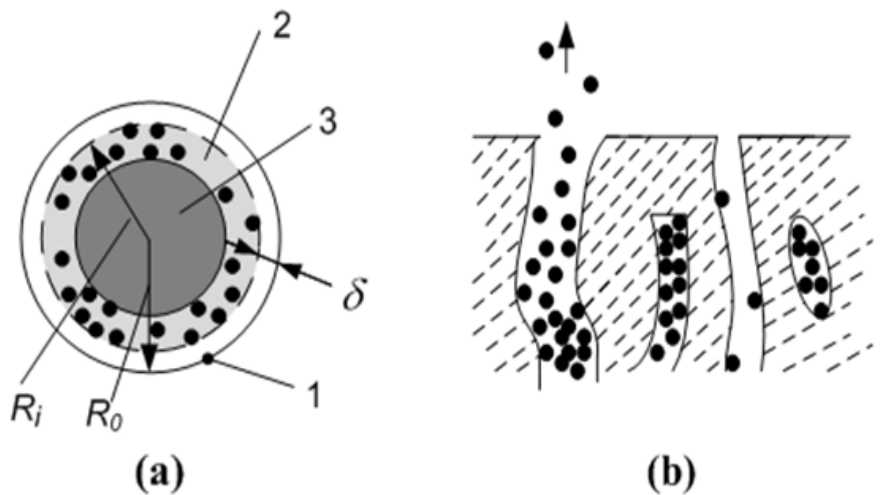
Направления исследований

- Геология гидратных залежей
- Структура и свойства гидратов (кристаллические решетки, экзотические гидраты)
- Образование и диссоциация газовых гидратов (нуклеация, фазовые переходы, тепломассобмен)
- Гидраты в дисперсных средах (в пористых средах, гелях, эмульсиях)
- Управление равновесными и кинетическими свойствами

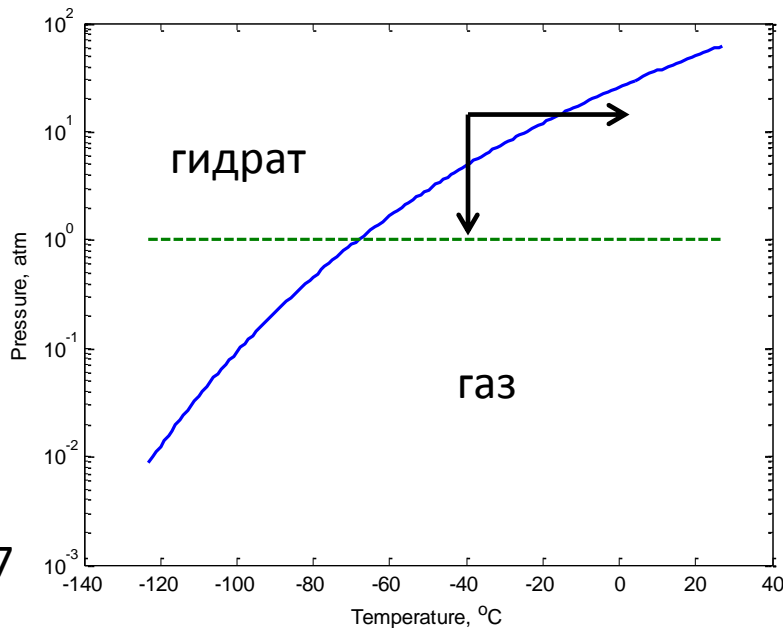
Совокупность процессов и масштабов

- Химические процессы
- Фазовые переходы
- Диффузия
- Теплоперенос
- Механика жидкости
- Механика твердого тела
- Ячейка гидрата ($10\text{--}20 \text{ \AA}$)
- Поры, трещины ($0.1\text{--}10 \text{ мкм}$)
- Микрозерно гидрата ($0.1\text{--}1 \text{ мм}$)
- Частицы гидрата ($10\text{--}100 \text{ мм}$)
- Размеры скважины/пласта ($1\text{--}100 \text{ м}$)

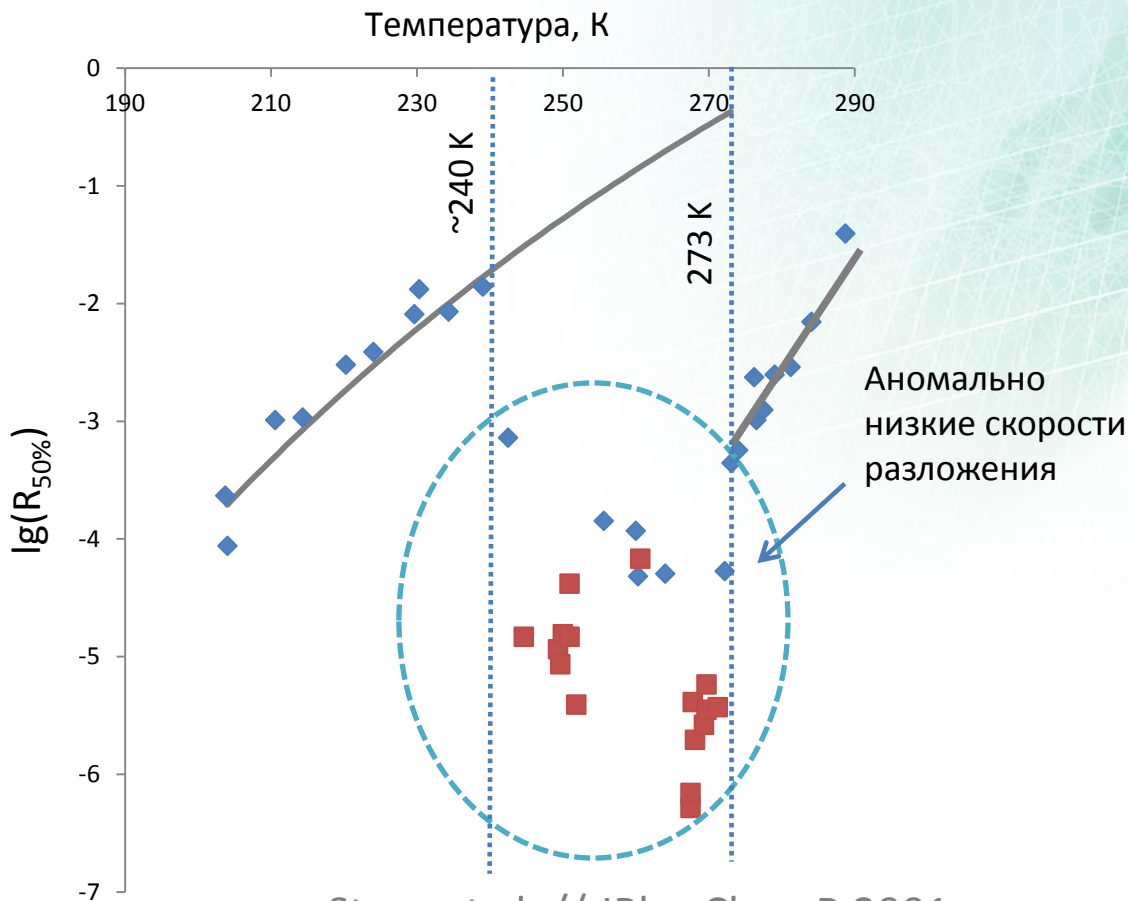
Самоконсервация газового гидрата



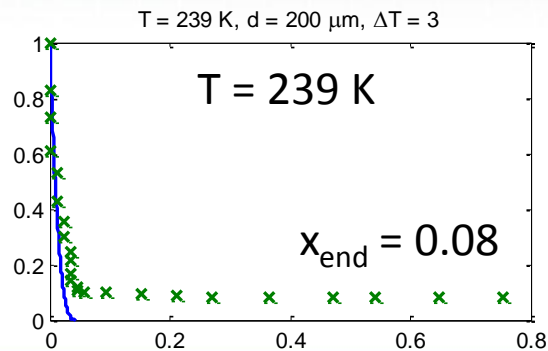
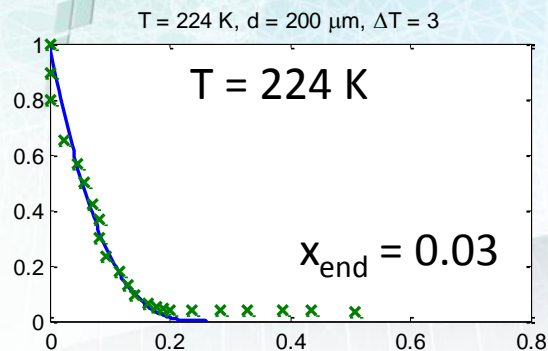
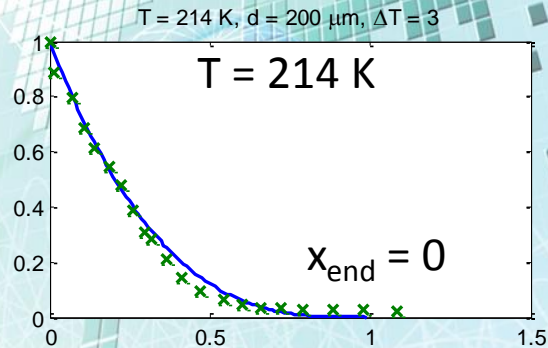
- Нагрев, плавление льда
- Образование переохлажденной воды
- Повторная кристаллизация, образование плохопроницаемой корки



Низкотемпературная кинетика разложения



Stern et al. // JPhysChemB 2001



Самоконсервация гидратов в технических системах

Плохо:

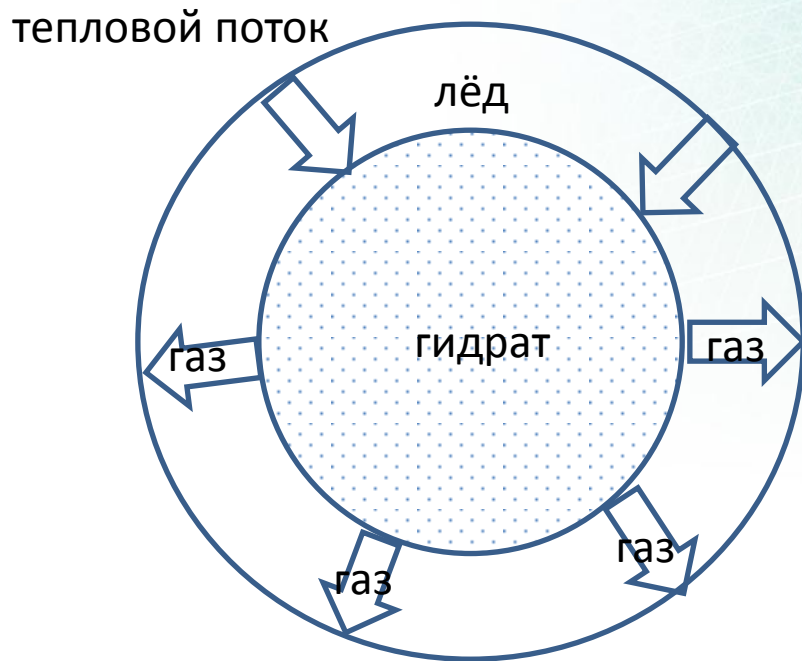
- Медленная диссоциация при очистке труб или добыче газа из пласта

Хорошо:

- Хранение газа в очень мягких условиях (не только ниже кривой ожижения газа, но даже ниже кривой гидратообразования)

Необходимы физическо-математические модели процессов самоконсервации

Существующие модели



- Задача Стефана (лимитирует теплообмен)
- Диффузионная модель (лимитирует диффузия газа в толще ледяной корки)
- Кинетическая модель (лимитирует скорость превращения гидрата в лед)

Предлагаемая модель: фильтрационно-кинетическая

- Теплообмен частицы гидрата с окружающей средой

- $c_p \frac{d(mT)}{dt} = \alpha S (T_0 - T) - Qr$

- Фазовый переход «гидрат-лед» с псевдоаррениусовской кинетикой

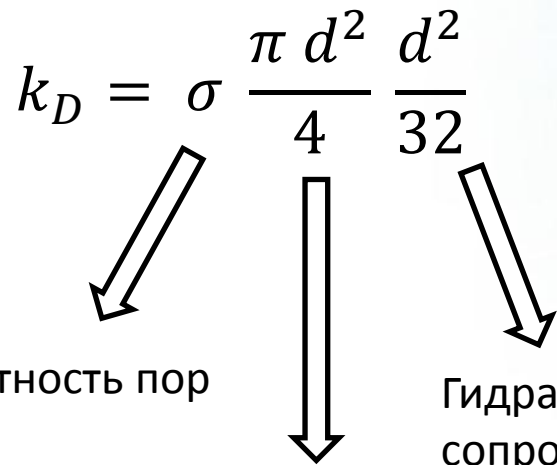
- $r = AS_r \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (P^{eq} - P); P^{eq} = f(T)$

- Фильтрация газа (модель Дарси)

- $j = \rho S \frac{k_D}{\mu} \frac{P - P_0}{\delta}$

Проницаемость ледяной корки

Коэффициент проницаемости: модель цилиндрических каналов

$$k_D = \sigma \frac{\pi d^2}{4} \frac{d^2}{32}$$


Плотность пор

Среднее сечение поры

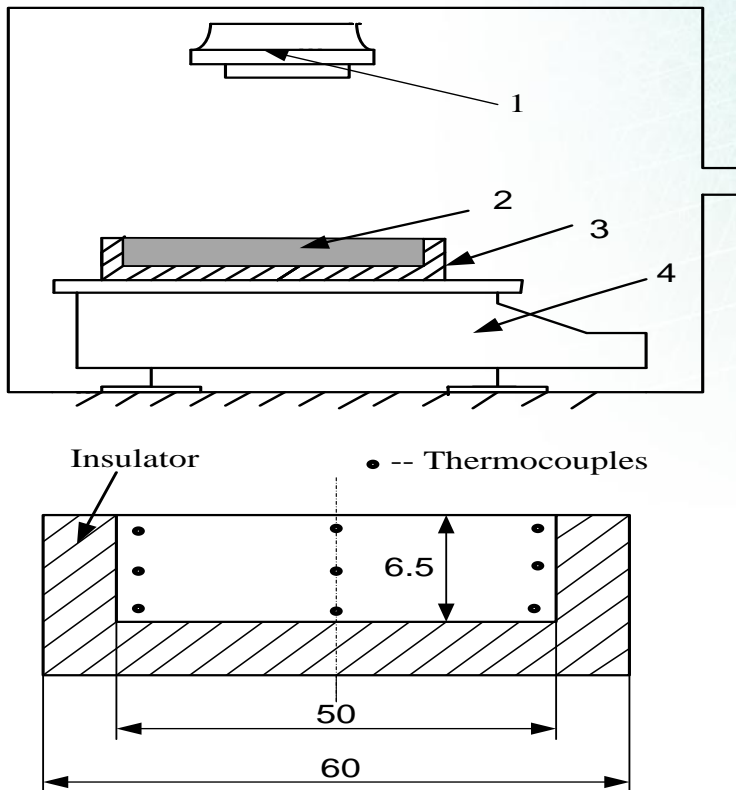
Гидравлическое сопротивление поры

- Средний размер пор d : известен из SEM, порядка 1 мкм
- Плотность пор σ – неопределенный параметр, может меняться в широких пределах

Пористая структура намного сложнее, но для удобства представляем ее двумя параметрами

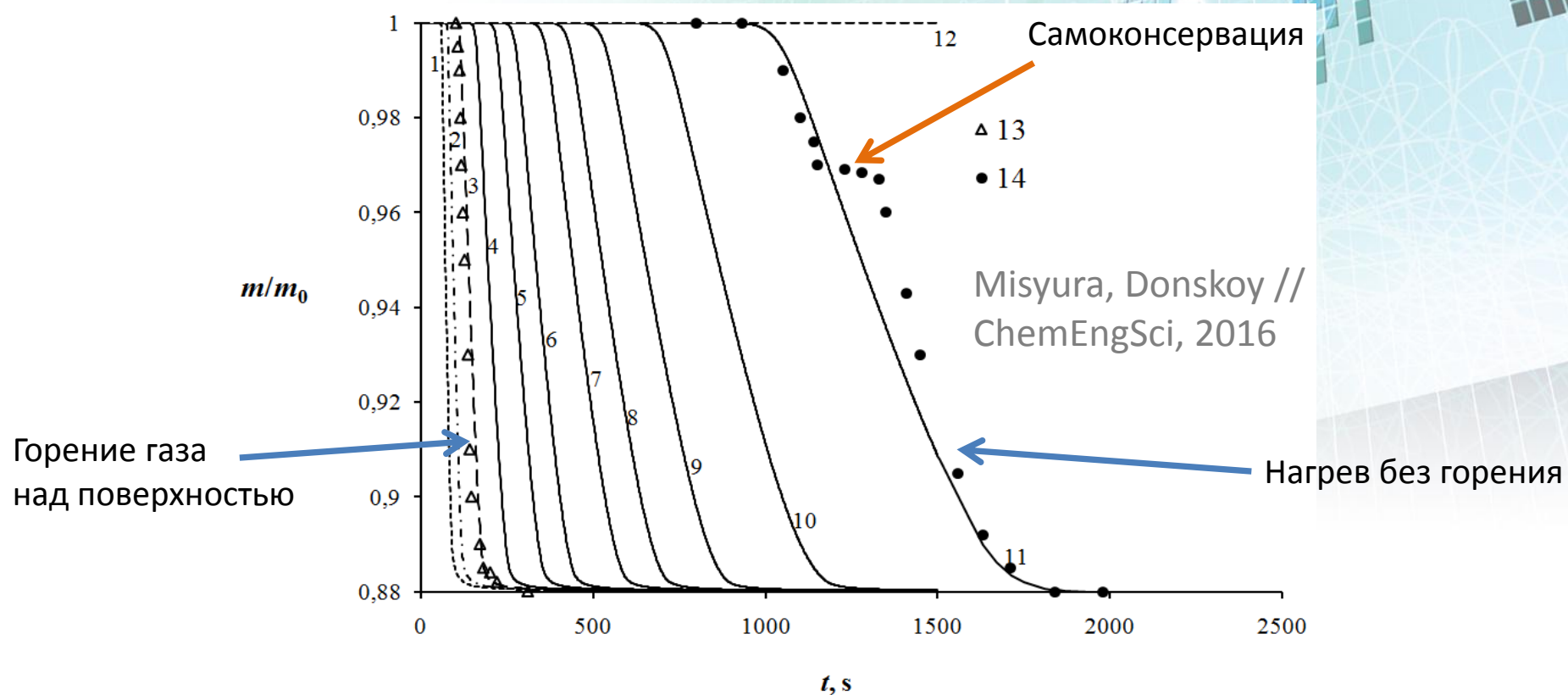
Разложение и горение гидрата метана в тонком слое

- Условия теплообмена определяются внешним течением и тепловым потоком от стенок; в модели принимается средний постоянный тепловой поток $q = \alpha \Delta T$



Мисюра, 2013, ИТ СО РАН

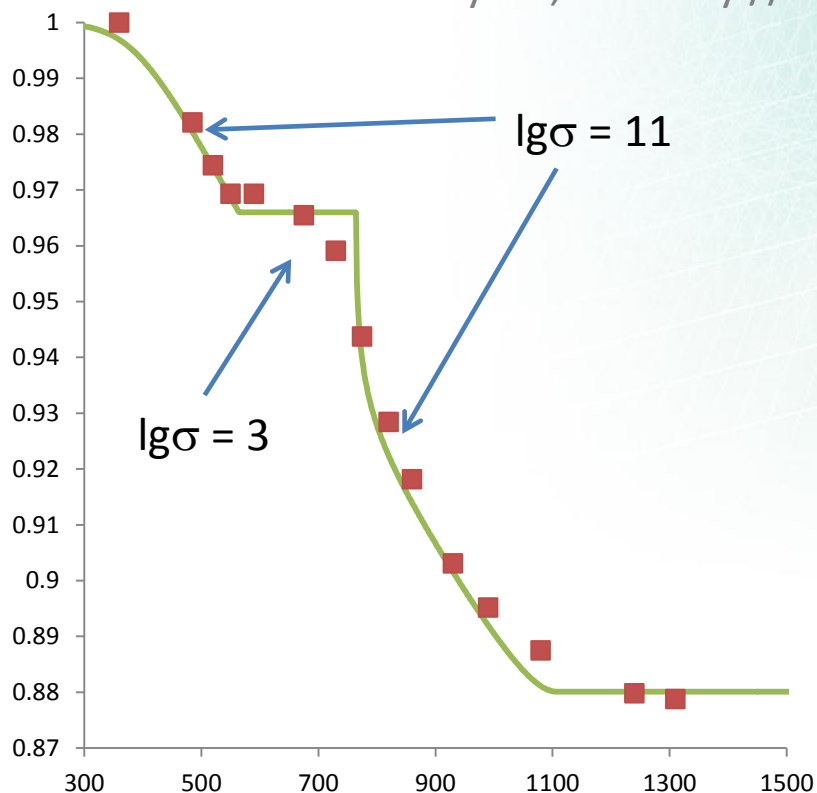
Изменение массы гидрата при разных интенсивностях теплового потока



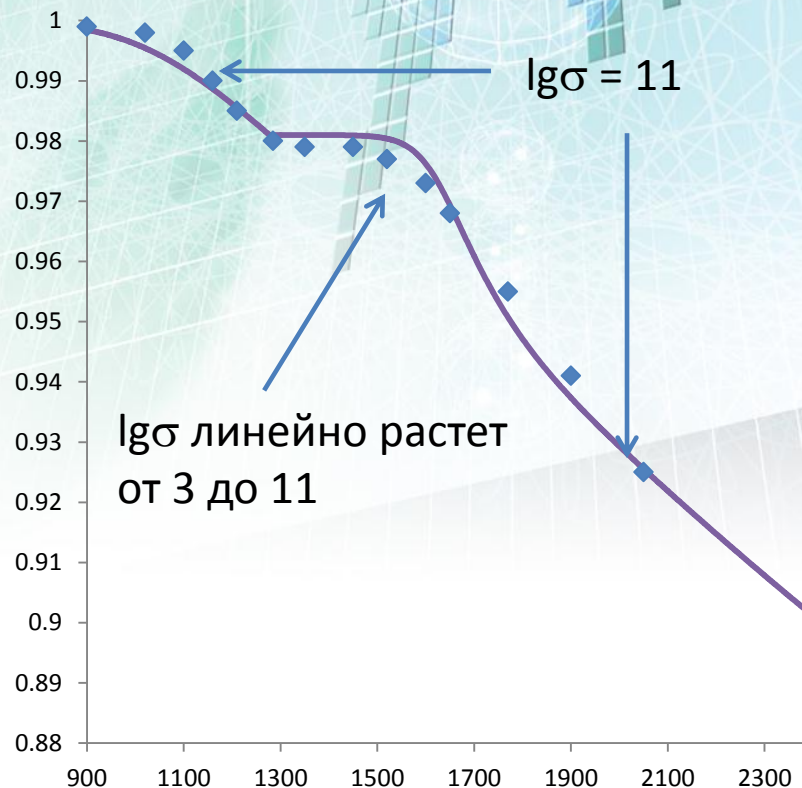
1 – $\Delta T = 200$ °C; 2 – 150; 3 – 100; 4 – 70; 5 – 50; 6 – 40; 7 – 30; 8 – 25; 9 – 20; 10 – 15; 11 – 10; 12 – $\Delta T = 5$ °C;
 Experimental points 13-14: 13 – $\Delta T = 100$ °C; 14 – $\Delta T = 10$ °C

Воспроизведение самоконсервации: убыль массы гидрата при изменении плотности пор

Misyura, Donskoy // ChemEngSci, 2016



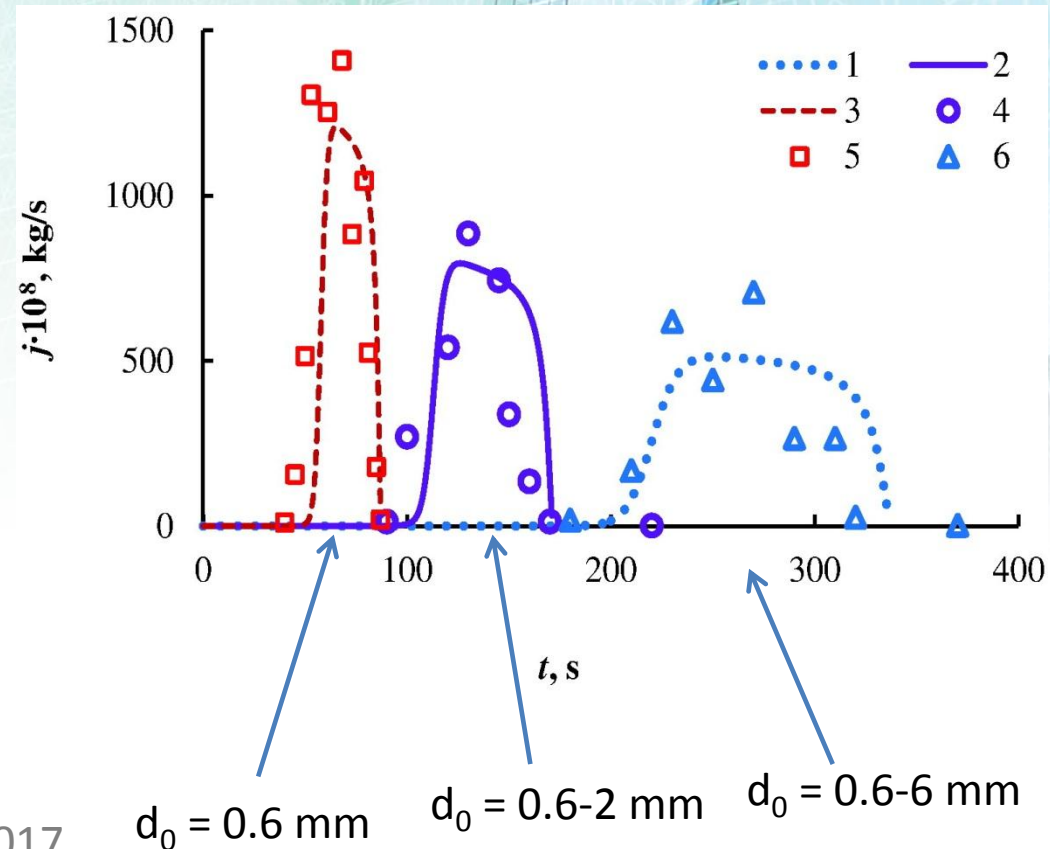
Искусственный гидрат, $d = 1$ мм
 $\Delta T = 8$ К



Природный гидрат, $d = 2.5$ мм
 $\Delta T = 8$ К

Фракционный состав гидрата

- Природный гидрат, как правило, крупный
- При дроблении получается неоднородная смесь частиц
- Меняется время разложения (крупные частицы дольше прогреваются, но часто содержат большую часть метана)



Misyura, Donskoy // FuelProcTech 2017

Разложение гидрата в слое

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial z} \right) - Q \frac{\partial \rho^H}{\partial t} - \Pi C_p^G \rho^G u^G \frac{\partial T}{\partial z}$$

$$u^G = - \frac{k_D}{\mu} \frac{\partial P}{\partial z}$$

$$\frac{\partial \rho^H}{\partial t} = -K_d \left(\frac{\rho^H}{\rho_0^H} \right)^{\frac{2}{3}}$$

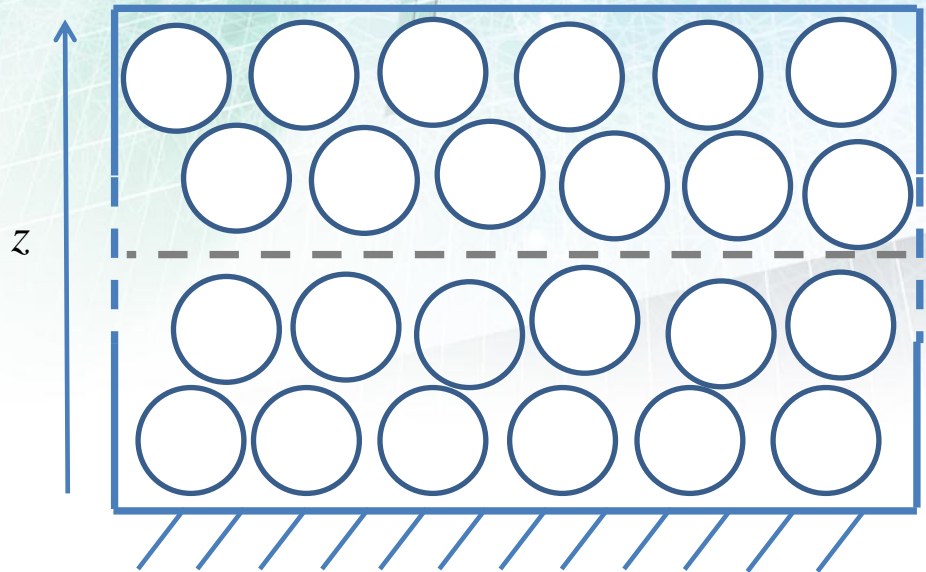
$$K_d = k_d^0 e^{-\frac{E_d}{RT}} \frac{6}{d_0 \omega \rho_0^H} (P^{eq} - P)$$

$$P^{eq} = e^{A - \frac{B}{T}}$$

$$\rho = (1 - \Pi)(\rho^H + \rho^I) + \Pi \rho^G$$

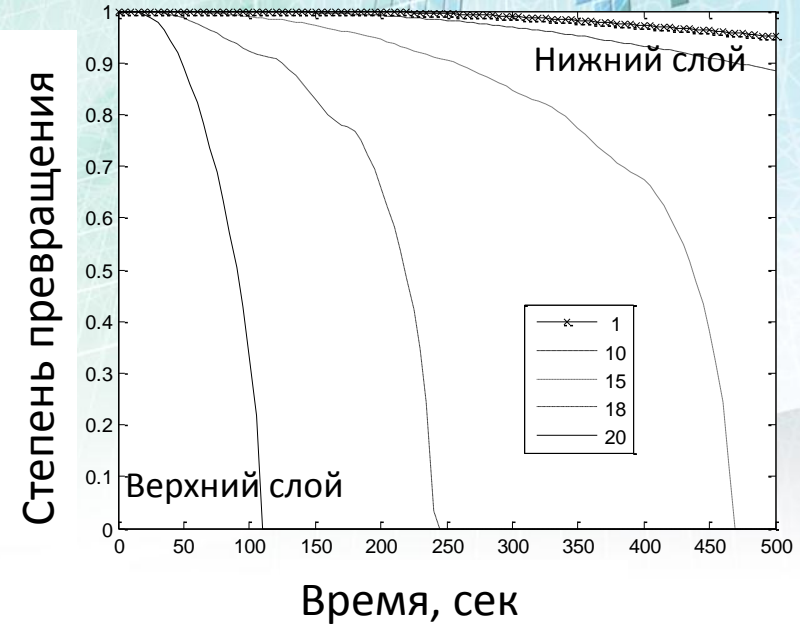
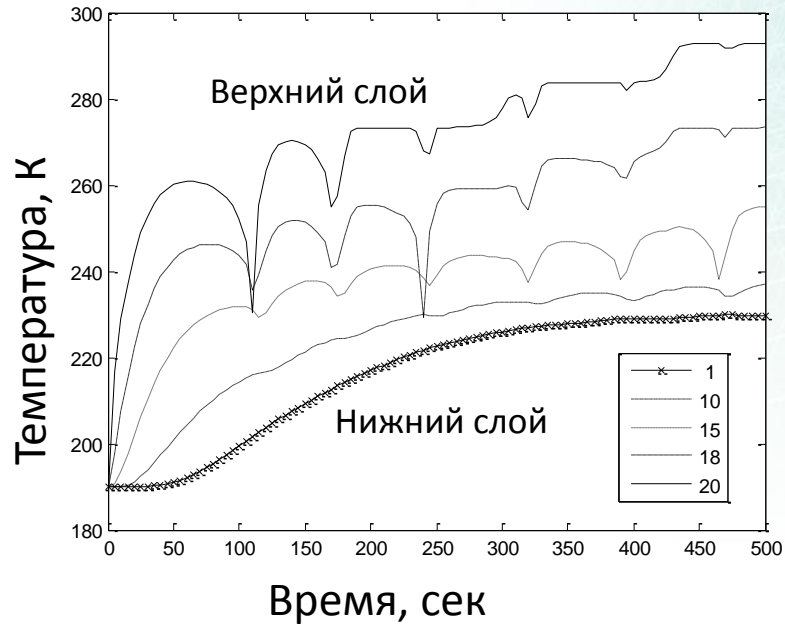
Коэффициенты [Аэров 1979], [Bishnoi 1987]

T_{env}



Слой в 20 частиц, $d_0 = 1$ мм, $T_{env} = 473$ К

Результаты расчетов



Колебания связаны со ступенчатым характером распада и сильной зависимостью скорости распада от температуры

Дальнейшие исследования

- Извлечение информации о динамике проницаемости частиц гидрата
- 1D–, 2D–модели процессов переноса в частице и слое частиц
- Coupled-модели горения гидрата с учетом процессов переноса при горении газа над поверхностью (сопряженные задачи)

Литература

Общая информация

- Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.
- Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 600 с.
- Кузнецов Ф.А., Дядин Ю.А., Родионова Т.В. Газовые гидраты - неисчерпаемый источник углеводородного сырья // РХЖ. 1997. № 6. С. 28.
- Газогидраты: технологии добычи и перспективы разработки / Аналитическая справка. Аналитический центр при правительстве РФ, 2013. 22 с.
- Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges / Z.R. Chong, S.H.B. Yang, P. Babu, P. Linga, X.-S. Li // Applied Energy. 2016. V. 162. P. 1633.
- Кинетика процессов образования и диссоциации газовых гидратов / А.Ю. Манаков, Н.В. Пеньков, Т.В. Родионова, А.Н. Нестеров, Е.Е. Фесенко // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 9. С. 845.

Опубликованные результаты

- Донской И.Г., Мисюра С.Я. Модель диссоциации частицы газового гидрата с учетом фильтрации метана в порах оболочки льда // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. 2015. № 1(16). С. 241.
- Misyura S.Y., Donskoy I.G. Dissociation of natural and artificial gas hydrate // Chemical Engineering Science. 2016. V. 148. P. 65.
- Misyura S.Y., Donskoy I.G. Methane hydrate combustion by using different granules composition // Fuel Processing Technology. 2017. V. 158. P. 154.
- Misyura S.Y., Donskoy I.G., Morozov V.S. Dissociation of methane hydrate granules // Journal of Physics: Conference Series. 2017. V. 899. Paper No. 032014.





Спасибо за внимание

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект №15-19-10025

