

УДК 665.612:622.691.2:544.277.6

Л.О. Педченко,
М.М. ПедченкоПолтавський національний технічний університет
ім. Ю. Кондратюка, м. Полтава, Україна,
e-mail: pedchenkomm@mail.ru

ОБҐРУНТУВАННЯ СПОСОБУ УТВОРЕННЯ ЛЬОДОГАЗОГІДРАТНИХ БЛОКІВ ІЗ МЕТОЮ ТРАНСПОРТУВАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ ГІДРАТОУТВОРЮЮЧОГО ГАЗУ

L.O. Pedchenko,
M.M. PedchenkoYu. Kondratiuk Poltava National Technical University, Poltava,
Ukraine, e-mail: pedchenkomm@mail.ru

SUBSTANTIATION OF METHOD OF FORMATION OF ICE HYDRATE BLOCKS WITH THE PURPOSE OF TRANSPORTING AND STORAGE OF HYDRATE GENERATING GAS

У багатьох випадках існують проблеми накопичення, транспортування та зберігання газів та газових сумішей. При цьому традиційні технології його транспортування трубопроводами чи у вигляді скрапленого або стисненого газу часто виявляються неефективними. Це стосується проблеми використання попутного нафтового газу, природного газу необлаштованих та малодобітних родовищ, видобутку шахтного і сланцевого газу, утилізації вуглекислого газу. Але відомо, що гідрати газів-гідратоутворювачів при невисоких значеннях тиску та температурах нижче за 273 К можуть відносно довго перебувати у стабільному стані. Крім того, їх дисоціація може бути значно уповільнена за рахунок ефекту самоконсервації та примусової консервації льодяною кіркою. Тому альтернативою традиційним технологіям може стати транспортування й зберігання газів у газогідратній формі. Для цього необхідно розробити і відпрацювати ряд елементів цієї технології. При цьому важливим є вибір способу формування газогідратної маси у структурі визначеної форми і розміру.

У роботі запропоновано спосіб і основні елементи технології виробництва льодогазогідратних блоків гідратоутворюючого газу великих розмірів. З метою попереднього лабораторного відпрацювання елементів даної технології дослідження проводилися на снігових зразках. Ці зразки виготовлені й підготовлені таким чином, щоб імітувати газогідратні структури. Показано можливість утворення льодогазогідратних блоків необхідних характеристик. Визначено термобаричні умови утворення льодяної кірки на поверхні зразка, виділено область таких параметрів для різних початкових температур газу вказаного складу. Розглянуто особливості формування льодяної кірки залежно від способу охолодження газогідратного циліндра. Обчислено час для адиабатного процесу та процесу з конвективним охолодженням. Запропоновано емпіричні моделі цього процесу.

Ключові слова: льодогазогідратні блоки, гідратоутворюючий газ, газові гідрати, пористість, охолодження, заморожування, теплопровідність

Питання накопичення, транспортування і зберігання багатьох газів і газових сумішей з метою їх раціонального використання на даний час є актуальними і потребують комплексного обґрунтування. Обумовлено це, перш за все, стратегічними напрямками щодо видобутку шахтного і сланцевого газів та використання попутного нафтового і інших газів. Поряд з цим, протягом останніх років спостерігається стрімкий розвиток газогідратних технологій для розв'язання проблеми транспортування і довгострокового зберігання гідратоутворюючих газів.

Низку способів транспортування енергоресурсів у вигляді гідрату попутного й природного газів (NGH) розроблено в Японії, Норвегії та Великобританії [1]. Утворення газогідратних капсул, гранул чи блоків є одним з основних процесів у вказаних технологіях. Аналіз літературних джерел стосовно розробок, пов'язаних із транспортом газу в газогідратній формі, показав, що найбільш досконалим і обґрунтованим є метод вироб-

ництва газових гідратів для транспортування і зберігання, захищений патентом US 5536893 1996 [2].

Для ефективного заповнення об'єму гідратосховищ запропоновано виготовляти блоки у формі кубів [3]. Вигідним варіантом вважається монолітний блок великих розмірів. Але технологію для промислового виробництва таких газогідратних блоків до цього часу ще не розроблено.

За результатами експертної оцінки існуючих технологій пропонується спосіб транспортування та зберігання гідратоутворюючих газів у вигляді льодогазогідратних блоків (ЛГБ) циліндричної форми великих розмірів. Метою дослідження є встановлення закономірностей утворення таких блоків, на базі яких розробити ресурсозберігаючу технологію їх виготовлення в промислових масштабах та ефективного транспортування і зберігання протягом тривалого часу.

Програмою і методикою досліджень передбачається, що основною складовою технологічного процесу утворення ЛГБ є формування їх із попередньо підготовленої гідратної маси.

Дослідженнями [4] доведено, що гідрати природного газу при невисоких значеннях тиску та температури, нижчій за 273 К, можуть відносно довго перебувати в стабільному стані. Тобто, за відповідної пористості зразка газогідрату навіть при атмосферному тиску й температурі, близькій до 273 К, основна його маса довгий час залишатиметься стабільною. Це відбувається завдяки ефекту самоконсервації. При цьому на поверхні зразка, у результаті поглинання енергії дисоціації поверхневого шару газогідрату, із води утворюється льодяна кірка. Автори цих досліджень підкреслюють, що за морфологією штучні газогідрати подібні до снігу й мають дуже високу пористість.

Але в проведених нами експериментах по вивченню процесу дисоціації штучно утворених різними способами зразків газогідрату, при температурі близькій до 273 К і атмосферному тиску, ознак ефекту самоконсервації не зафіксовано.

Тому для розробки ресурсозберігаючої технології виготовлення ЛГБ необхідно, перш за все, розглянути науково обґрунтовані процеси їх формування з одночасним зниженням пористості. Методикою експериментальних досліджень передбачається, що у випадку руйнування ЛГБ зниження їх пористості повинне гарантувати прояв ефекту самоконсервації газогідрату.

Рекомендована нами технологія створення ЛГБ включає попередню підготовку частини гідратної маси стисненням у формі гранул діаметром 1 см, а також подрібненої частини (з діаметром частинок не більше 0,1 см). Газогідратні блоки (ГБ) формуються шляхом ретельного перемішування і стиснення утворених компонентів. Експериментально доведено, що такий спосіб утворення ГБ дозволить виготовляти їх із високим умістом газових гідратів, низькою пористістю, у максимально короткі терміни та з мінімальною витратою енергії.

Японські дослідники експериментальним шляхом установили, що оптимальний розмір гранул сферичної форми має бути від 0,2 до 2,0 см [3]. Такі розміри забезпечують найбільш щільне укладання при зберіганні частинок одного розміру. Ми пропонуємо формувати гранули діаметром 1 см. Кількість подрібненого газогідрату береться з таким розрахунком, щоб після ущільнення його об'єм відповідав об'єму порового простору.

Розрахунки оптимальної структури газогідратних блоків показали, що для формування 1 м³ його об'єму первісно необхідно брати 0,52 м³ гранул (пористістю, близькою до 0) та 0,844 м³ подрібненого газогідрату з пористістю 0,5. Оскільки однією з найменш щільних укладок є кубічна (гранули вписано в кубічну решітку), вважатимемо, що після спресування газогідратної маси отримаємо саме її. При цьому маємо пористість

$$m = \frac{Y_1}{Y} = \frac{d^3 - (\pi/6)d^3}{d^3} = 1 - \frac{\pi}{6} \approx 0,476\dots$$

де Y_1 – об'єм пор у зразкові; d – діаметр гранул; Y – об'єм зразка.

Після стискування ГБ буде мати такий склад: 0,52 м³ газогідратних гранул пористістю, близькою до 0, та 0,48 м³ газогідрату пористістю 0,12. Загальна пористість ГБ становитиме 0,058. При отриманій пористості утворені ГБ можна зберігати в замороженому вигляді без значних втрат газу при атмосферному тиску за рахунок ефекту самоконсервації.

Для кращого зберігання утворених ГБ пропонуємо провести їх консервацію льодяною кіркою, завдяки чому їх можна буде довгостроково зберігати та транспортувати при незначних від'ємних температурах і атмосферному тиску без втрат газу.

Із метою відпрацювання технології утворення льодяної кірки на поверхні газогідратного циліндричного тіла було проведено експеримент зі зразками спресованої снігової маси. Вони вдало імітували синтезований та ущільнений газогідрат. У процесі експерименту використовувалися циліндри розмірами $d = 11$ см, $h = 15$ см і пористістю в межах 0,15–0,4. Температура води становила 273,1 К. Порівнювали такі варіанти утворення льодяної кірки: занурення циліндра у воду; одноразове розбризування необхідної кількості води на поверхню циліндра; дворазове розбризування води на поверхню циліндра з першою на замерзання.

Як показали експерименти, головною умовою утворення цілісної льодяної кірки оптимальної товщини є визначення норми одноразово поданої рідини. Установили, що у варіанті із зануренням циліндра у воду спостерігається її проникнення на глибину 0,5–2,0 см за 0,5–1,0 с. При цьому, за рахунок енергії кристалізації води в порах поверхневого шару циліндра відбулося їх часткове плавлення. Це, у свою чергу, привело до збільшення кількості рідини в порах та їх діаметру і, як наслідок, – гравітаційного руху води. У результаті після її кристалізації на поверхні циліндра утворилася нерівномірна льодяна структура: до 6 см в основі, від 1,5 до 3,5 см на бічній поверхні, без кірки у верхній частині (вода перед кристалізацією проникла на 4–6 см, оголивши кристалічну структуру). Тому варіант занурення циліндра у воду виявився неприйнятним.

У варіанті з розбризуванням запланованої кількості води (протягом 4–6 с) спостерігали її поглинання поверхнею циліндра. Після кристалізації води в порах утворилася досить рівномірна за товщиною, але неоднорідна за морфологією структура з льоду і снігу. Нерівномірна прозорість поверхні зразка свідчила про наявність незаповнених або частково заповнених льодом пор. Отже, суцільна льодяна кірка на поверхні циліндра не утворилася.

Найкращі результати показав варіант із дворазовим розпиленням визначеної кількості води. Причому, операцію повторної подачі води проводили після кристалізації попередньо поданої. Під час експерименту на зразок пористістю 0,15 при першій подачі розбризували 15 см³ води. При повному заповненні пор глибина проникнення води мала бути 0,21 см. У ході експерименту встановлено, що в адіабатичних умовах і при зовнішньому охолодженні вода повністю кристалізувалася після проникнення на глибину

3 мм, що свідчить про наявність частково заповнених чи незаповнених пор.

У результаті кристалізації води другої подачі (15 см³) відбулося „загладжування“ дефектів структури поверхні циліндра, що залишилися після першої подачі, й утворення суцільної льодяної кірки запланованої товщини.

Крім того, проведено порівняння способів утворення льодяної кірки в адіабатних умовах та з конвективним охолодженням зразка при температурі повітря 255 К. Для цього на аналогічні за розміром і пористістю снігові циліндри з початковою температурою 255 К шляхом розбризкування наносили по 30 см³ води з температурою 273,1 К. Фіксували зміну температури з часом у поверхневому шарі (зоні проникнення води) зразка та його центрі.

У процесі регресійного аналізу отриманих даних досліджена й встановлена залежність зміни температури поверхневого шару та в центрі зразка від часу при адіабатних умовах та при конвективному охолодженні зразка. Запропоновано емпіричні моделі. Зміна температури під час утворення льодяної кірки в адіабатних умовах описується рівняннями для поверхневого шару (1) та центра зразка (2)

$$\ln(y + 15) = -0,123\ln(x + 1)^2 + 1,268\ln(x + 1) - 0,77; \quad (1)$$

$$y = 3,6e^{0,0011548(x+1)} - 16. \quad (2)$$

Зміна температури поверхневого шару й у центрі зразка при конвективному охолодженні описується рівняннями

$$\ln(y + 15) = -0,128\ln(x + 1)^2 + 1,246\ln(x + 1) - 0,841; \quad (3)$$

$$\ln(y + 15) = -0,015\ln(x + 1)^2 + 0,596\ln(x + 1) - 1,262. \quad (4)$$

На рис. 1, 2 порівняно експериментальні та розрахункові значення зміни температури поверхневого шару та центра досліджуваного зразка із часом в адіабатних умовах і з конвективним охолодженням.

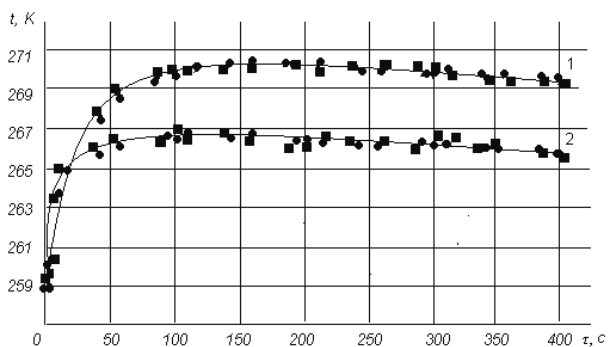


Рис. 1. Зміна температури поверхневого шару зразка при утворенні льодяної кірки в адіабатних умовах (1) та з конвективним охолодженням (2): ● – експериментальні значення; ■ – розрахункові значення

У процесі аналізу експериментальних даних визначено час закінчення кристалізації води. Він відповідає точкам з максимальною температурою: 270,5 К

для адіабатних умов і 266,8 К при конвективному охолодженні й становить 180 та 120 с відповідно (рис. 1). Як бачимо, кристалізація рідини з конвективним теплообміном відбувається швидше. Вправо від точок екстремуму лежать ділянки кривих, за якими можна оцінити швидкість вирівнювання температури між льодяною кіркою і центром зразка залежно від умов процесу. Хоча кристалізація води в порах зразка при конвективному охолодженні відбувається значно швидше за адіабатне, але на швидкість вирівнювання температури між кіркою зразка і його центром умови процесу суттєво не впливають.

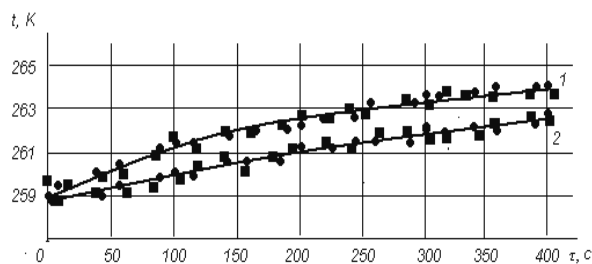


Рис. 2. Зміна температури в центрі зразка під час утворення льодяної кірки в адіабатних умовах (1) та з конвективним охолодженням (2): ● – експериментальні значення; ■ – розрахункові значення

Порівняльний аналіз графіків залежності температури в центрі зразків (рис. 2) та кірці (рис. 1) вказує, що зона проникнення рідини (кірка) нагрівається значно швидше за центральну частину зразка після нанесення на нього води. Особливо це помітно у випадку адіабатного процесу. Якщо за 100 с кірка нагрілася до 270,2 К, то температура центра становила лише 260,2 К. Це свідчить про інтенсивніший теплообмін у кірці за рахунок надходження енергії кристалізації рідини. Для запобігання підплавлення газогідрату в цій зоні необхідно, щоб запасу холоду для шару, насиченого рідиною, було достатньо для кристалізації води. Експериментально встановлено, що при початковій температурі снігового блока 268 К зона проникнення води нагрівалася до додатних значень, спричиняючи підплавлення та проникнення гравітаційної води вглиб. Кірка в цьому випадку не утворювалася.

У процесі попереднього експерименту з утворення льодяної кірки на зразках із снігу, що вдало імітували ущільнений штучний газогідрат, виявлено особливості даного процесу. Отримані результати враховано в запропонованому нижче способі виробництва льодогідратних блоків шляхом утворення на поверхні ГБ льодяної кірки.

Даний спосіб складається із таких кроків: перше нанесення води на поверхню ГБ шляхом розбризкування та її кристалізація, вирівнювання температури між кіркою і центром зразка, повторне нанесення води шляхом розбризкування. З метою оцінювання перспектив застосування способу в промислових масштабах необхідно визначити час утворення ЛГБ.

Для розрахунків брали зразок циліндричної форми, утворений за запропонованою вище технологією

(пресуванням суміші гранульованого і подрібненого газогідрату), висотою 90 см, діаметром 60 см. Слід відмітити, що процеси утворення льодяної кірки на газогідратних і утворених із снігу структурах різняться значенням максимальної початкової температури зразка. Як показав експеримент, температура снігового зразка не може бути вищою за 263 К, тоді як, згідно з розрахунками, найвища початкова температура газогідратного зразка становить 265 К. Кірка за час кристалізації води в порах газогідрату максимально нагріється до 272,93 К. Тому для запобігання його дисоціації процес необхідно здійснювати при тисковій, вищому за рівноважний тиск стабільності газогідрату для температури кірки.

На рис. 3 кривою 2 обмежена область Р-Т параметрів поверхневого шару ГБ, необхідних для утворення льодяної кірки під час примусової консервації. Як приклад для розрахунків узято газ такого складу: CH_4 – 60%; C_2H_6 – 20 %; C_3H_8 – 10 %; C_4H_{10} – 10 %; густиною 0,88. Рівноважні умови стабільності гідрату даного газу, визначені за Пономарьовим, подано на рис. 3 (крива 1). У нашому випадку при температурі поверхневого шару зразка 272,93 К, відповідно до рис. 3, для запобігання дисоціації газогідрату необхідно підтримувати тиск не нижче 0,42 МПа. Однак процес кристалізації води за такої температури відбуватиметься занадто повільно. Тому початкову температуру газогідратного тіла слід брати нижчою. Оптимальною, на нашу думку, є температура 259 К. При цьому дисоціація газогідрату буде попереджена вже при тискові 0,34 МПа (рис. 3)

Виходячи з результатів експерименту на зразках із снігу, для примусової консервації ГБ льодяною кіркою нанесення води необхідно проводити шляхом дворазового розбризкування.

Перше нанесення проводиться для закриття пор і утворення у поверхневому шарі, на глибину проникнення води, льодогазогідратної кірки. Для цього на поверхню ГБ рівномірно шляхом розпилення наноситься 1,16 дм^3 води з температурою 273,1 К з таким розрахунком, щоб вона проникла на 2 см, повністю або частково заповнюючи наявний поровий простір.

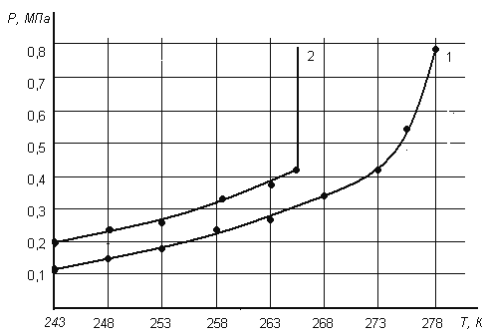


Рис. 3. Термобаричні умови утворення льодяної кірки під час примусової консервації: 1 – рівноважні умови стабільності газогідрату даного складу; 2 – крива, що обмежує область Р-Т параметрів поверхні ГБ для утворення льодяної кірки

Для визначення максимального часу кристалізації води виділимо частину поверхневого шару ГБ розмі-

ром 10 x 10 x 2 см, об'ємом 200 см^3 , початковою температурою 259 К. Вважатимемо, що кристалізація відбувається лише за рахунок енергії виділеного шару. На основі теплового балансу визначаємо максимальну температуру поверхневого шару

$$Q_{c1} - Q_v - Q_{kp} = Q_{c2} + Q_l,$$

де Q_{c1} , Q_v , Q_{kp} , Q_{c2} , Q_l – початкова енергія гідрату виділеного об'єму, енергія води, енергія кристалізації, кінцева енергія гідрату системи „гідрат-лід“ відповідно. Згідно з розрахунками, температура поверхневого шару після завершення кристалізації води і теплообміну в ній становитиме 267,2 К.

Виходячи із запланованої структури ГБ, при кубічній укладці у 200 см^3 розміститься 198 гранул газогідрату діаметром 0,1 см. При цьому їх загальний об'єм становитиме 104 см^3 . Простір між гранулами заповниться пресованим гідратом пористістю 0,12 (88,4 см^3) та водою (11,6 см^3).

Для спрощення розрахунків, але з урахуванням співвідношення між компонентами, вважатимемо, що гранули газогідрату мають діаметр 1,2 см. Кожну гранулу оточує шар води товщиною 0,013 см та об'ємом $5,85 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$. Кристалізація відбуватиметься за рахунок теплообміну між гранулами і шаром води та завершиться, коли її температура буде рівною 273 К.

Оскільки товщина шару води незначна, порівняно з розмірами гідратних гранул, вважатимемо кульку напівбезкінечним тілом, а її температуру однаковою по всій поверхні й рівною 273 К.

Складемо тепловий баланс процесу. Енергія, передана рідиною до гранули на одиницю площі за час τ , складається з енергії, виділеної при охолодженні рідини від 273,1 до 273 К, та теплоти кристалізації

$$Q_v = c_v \rho_v l t_v \text{ та } Q_{kp} = \rho_l r_{kp} l \tau, \quad (5)$$

де c_v – питома теплоємність води; ρ_v і ρ_l – густина, відповідно, води та льоду; l – товщина кірки на гранулі; t_v – початкова температура води; r_{kp} – питома теплота кристалізації льоду; τ – час замерзання.

З іншого боку, теплота, яка надходить до поверхні гранули, визначається (за Ликовим)

$$Q_{cp} = (t_{kp} - t_{cp}) \sqrt{\frac{\lambda_{cp} c_{cp} \rho_{cp} \tau}{\pi}}, \quad (6)$$

де t_{kp} і t_{cp} – відповідно, температура кристалізації та початкова температура гранул; λ_{cp} – теплопровідність гідратів; c_{cp} – питома теплоємність гідратів.

Енергією, що надходить із циліндра, знехтуємо. Прирівнявши та розв'язавши рівняння (5) і (6), отримаємо час повної кристалізації – 31 с.

На наступному етапі, завдяки надходженню енергії з утвореної кірки вглиб ЛГБ, відбувається поступове вирівнювання температури в його об'ємі. За час кристалізації температура в центрі знизилася на 0,1 К до 259,9 К. У подальших розрахунках її беремо як

початкову температуру ГБ, а кінцеву визначаємо з його теплового балансу. Виконавши обчислення, отримали температуру ЛГБ після завершення теплообміну в його об'ємі, яка становить 260,3 К.

Для визначення τ – часу вирівнювання температури між кіркою та тілом ЛГБ у результаті теплообміну – зміну енергії кірки запишемо як

$$dQ_k = dQ_{\tau_2} - dQ_{\tau_1}, \quad (7)$$

де Q_{τ_1} і Q_{τ_2} – енергія кірки, відповідно, на момент часу τ_1 та τ_2 .

З іншого боку, тепло, що надходить із кірки до тіла блоку за вказаний час через площу $S = 10 \text{ см}^2$, визначається за формулою

$$dQ_k = \lambda_k \frac{dt}{dn} S d\tau. \quad (8)$$

Проінтегруємо за часом та прирівняємо формули (7) і (8). Після розв'язання рівняння отримаємо час вирівнювання температури між кіркою та центром ЛГБ. У випадку адиабатного теплообміну температура ЛГБ за 2043 с (приблизно 34 хв) становитиме 260,3 К.

Отже, процес охолодження в адиабатних умовах протікатиме достатньо довго. Для його скорочення буде доцільно застосувати повітряне охолодження.

Якщо потік повітря має значну площу поперечно-го перерізу, то обдув ЛГБ відбувається одночасно з багатьох точок так, що рух повітря можна вважати позовжнім обтіканням багатьох пластинок площею 10 см^2 . Температуру потоку взяли рівною 240 К. Коefіцієнт тепловіддачі визначили із співвідношення для турбулентного режиму течії повітря

$$Nu_{\text{пов}} = 0,032 Re_{\text{пов}}^{0,8}$$

де $Nu_{\text{пов}}$ і $Re_{\text{пов}}$ – відповідно, критерії Нуссельта та Рейнольдса для повітря. Для нашого випадку $\alpha = 51,4 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{°C}$. Тоді відведення тепла від кірки відбувається згідно із законом Ньютона. Зміна енергії кірки для цього випадку за час $d\tau$ описується такою рівністю

$$dQ_k = (\alpha(t_{\tau_2} - t_{\tau_1}) + \lambda_k \frac{dt}{dn}) S d\tau. \quad (9)$$

Прирівнявши формули (8) і (9), проінтегрувавши за τ та розв'язавши рівняння, отримали час вирівнювання температури ЛГБ при застосуванні повітряного охолодження. Отже, він становить 221 с (приблизно 3,7 хв).

Спираючись на отримані під час експерименту висновки про неможливість якісного заповнення пор водою при першій подачі, розглянемо процес повторного нанесення рідини. Мета такої обробки – завершити заповнення пор та створити льодяну кірку на поверхні блока для якісної консервації газогідрату. Нанесення здійснюється шляхом поступового розбризкування води на поверхню блока із розрахунку $2 \text{ дм}^3/\text{м}^2$ з її одночасним намерозуванням. Для скорочення часу виготовлення ЛГБ процес повторного

нанесення води доцільно проводити, не очікуючи повного вирівнювання температури всього блока.

Нехай на газогідратний блок повторним розбризкуванням нанесено шар води деякої товщини ξ , такий, що $\xi \ll r$. Тоді циліндр можна вважати напівбескінечним тілом. Вода розбризкується при температурі повітря – 240 К. Температура води 273,1 К (хоча фактично вона може бути переохолодженою). На поверхні блока під час кристалізації тримається стала температура.

Енергія, передана від рідини до блока на одиницю площі за час τ , складатиметься з енергії охолодження рідини до нуля та теплоти кристалізації

$$Q_B = c_e \rho_e \xi t_e \text{ та } Q_{кр} = \rho_l r_{кр} \xi \tau, \quad (10)$$

де ξ – товщина кірки на ЛГБ; τ – час замерзання.

Процес надходження тепла до газогідратного циліндра вважатимемо таким, що відповідає граничним умовам першого роду і визначається за формулою

$$Q_{\text{бл}} = (t_{кр} - t_{\text{бл}}) \sqrt{\frac{\lambda_{\text{бл}} c_{\text{бл}} \rho_{\text{бл}} \tau}{\pi}}, \quad (11)$$

де $t_{кр}$ та $t_{\text{бл}}$ – температура кристалізації та початкова температура блока; $\lambda_{\text{бл}}$ – теплопровідність газогідрату; $c_{\text{бл}}$ – питома теплоємність гідрату.

Прирівнявши формули (10) і (11) та надавши ξ необхідних значень, одержимо час повної кристалізації. Розрахунки показали, що навіть для утворення кірки товщиною 0,1 мм необхідно близько 21 хв. Тому при повторному нанесенні води доцільно здійснювати відведення тепла потоком охолодженого повітря. Для врахування цього охолодження необхідно, при складанні теплового балансу кірки, від рівняння (5) відняти рівність

$$Q_{\text{охол}} = \alpha(t_{кр} - t_{\text{пов}}) \tau.$$

Отримане рівняння

$$Q_{\text{бл}} = c_e \rho_e \xi t_e + \rho_l r_{кр} \xi \tau - \alpha(t_{кр} - t_{\text{пов}}) \tau \quad (12)$$

прирівняємо до формули (11) та, надавши ξ необхідних значень, одержимо час повної кристалізації. На рис. 4 представлена залежність часу кристалізації при другому нанесенні води від товщини кірки.

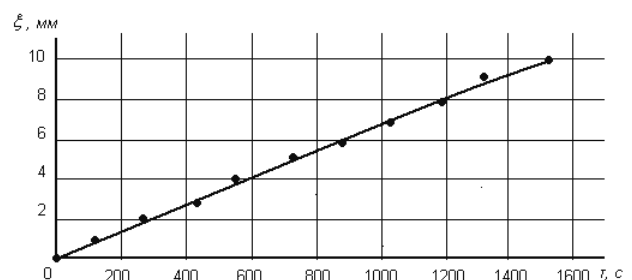


Рис. 4. Графік залежності товщини кірки від часу кристалізації при конвективному охолодженні

Під час утворення ЛГБ повинний підтримуватися тиск, який відповідає термобаричним умовам стабільності льодяної кірки (рис. 3). Вважається, що газогідрат, охолоджений до температури 263–268 К, має високу стабільність і може зберігатися при атмосферному тиску протягом 10 днів із втратою газу 3,4–11,3% [5]. Тому, за рахунок запропонованого нами способу примусової „консервації“ газогідратних блоків льодяною кіркою, час їх зберігання може бути тривалим і втрати газу зведено до нуля. Процес утворення ЛГБ можна вважати завершеним при охолодженні кірки після другої подачі води хоча б до температури 268 К. При цьому тиск можна знизити до атмосферного. За умов обдування потоком холодного повітря для цього буде достатньо 4–5 с.

Час утворення льодяної кірки на поверхні ГВ в адиабатних умовах становить 6698 с (111,6 хв). Цей час є неприйнятним при промисловому застосуванні методу. Для економії енергії адиабатним може бути лише початкове утворення кірки. Час проникнення води в циліндр та її адиабатна кристалізація складуть за розрахунками 31 с, що є прийнятним. Для зменшення часу охолодження циліндра з кіркою й ефективного відведення тепла необхідно застосувати обдування охолодженим повітрям, наприклад, із температурою 240 К. Тоді, з урахуванням часу на утворення кірки після другої подачі води товщиною, наприклад, 0,2 см, повний час утворення ЛГБ становитиме 527 с (приблизно 9 хв), що є цілком прийнятно.

Отже, результати експерименту та розрахунки показали можливість утворення ЛГБ гідратоутворюючого газу. Запропоновано спосіб їх виробництва. Визначено термобаричні умови утворення льодяної кірки та виділено область таких параметрів для різних початкових температур газогідрату газу вказаного складу. Досліджено залежність зміни температури між кіркою й центром ЛГБ за адиабатних умов і при охолодженні, побудовано емпіричні моделі та графіки цього процесу.

Список літератури / References

1. Rodgers, R.E., Zbong, Y., Arunkumar, R., Etheridge, J.A., Pearson, L.E., Cown, J.Mc. and Hogancamp, K. (2005), “Gas hydrate storage process for natural gas”, *GasTIPS*, Winter.
2. Gudmundsson, J.S., US Patent No.5,536,893, 1999.
3. 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.
Yakushev, V.S., Gerasimov, Yu.A., Kvon, V.G. and Istomin, V.A. (2008), *Sovremennoe sostoyanie gazogidratnykh tekhnologiy* [Modern state of gas hydrate technologies], Rev. Inf. M.: „IRTs Gazprom“ Ltd., 88 p.
4. Yakushev V. and Istomin V. (1991), “Gas-hydrates self preservation effect”, *In Proc. IPC-91 Symp. Sapporo*, Sapporo, 1991, September, pp. 136–140.
5. Gudmundsson, J.S. and Parlaktuna, M. (1992), “Storage of natural gas hydrate at refrigerated conditions”, *AICHE Spring National Meeting*, no.5, 27 p.

Во многих случаях существуют проблемы накопления, транспортировки и хранения газов или газовых смесей. При этом традиционные технологии его транспортировки трубопроводами или в виде сжиженного или сжатого газа часто оказываются неэффективными. Это касается проблемы использования попутного нефтяного газа, природного газа необустроенных и малодебитных месторождений, добычи шахтного и сланцевого газа, утилизации углекислого газа. Но известно, что гидраты газов-гидратообразователей при невысоких давлениях и температурах ниже 273 К могут относительно долго находиться в стабильном состоянии. Кроме того, их диссоциация может быть значительно замедлена за счет эффекта самоконсервации или принудительной консервации ледяной коркой. Поэтому альтернативой традиционным технологиям может стать транспортировка и хранение газов в газогидратной форме. Для этого необходимо исследовать и отработать ряд элементов технологии. При этом важным является выбор способа формирования газогидратной массы в структуры определенной формы и размера.

В работе предложен способ и основные элементы технологии производства льдогазогидратных блоков гидратообразующего газа больших размеров. С целью первоначальной лабораторной отработки элементов данной технологии исследования проводились на снежных образцах. Эти образцы изготовлены таким образом, чтобы имитировать газогидратные структуры. Показана возможность образования льдогазогидратных блоков необходимых характеристик. Определены термобарические условия образования ледяной корки на поверхности образца, выделена область таких параметров для разных начальных температур газа указанного состава. Рассмотрены особенности формирования ледяной корки в зависимости от способа охлаждения газогидратного цилиндра. Вычислено время для адиабатного процесса с конвективным охлаждением. Предложены эмпирические модели указанных процессов.

Ключевые слова: льдогазогидратные блоки, гидратообразующие газы, газовые гидраты, пористость, охлаждение, замораживание, теплопроводность

The problems of accumulation, transport and storage of gases and gas mixtures appear frequently. But the existing technologies appear ineffective for transporting condensate or compressed gas by pipelines. The problem concerns utilization of associated oil gas, natural gas from imperfect and marginal wells, extraction of mine and shale gas and utilization of carbon dioxide.

The hydrates of hydrate generating gases can stay stable under low pressure and at temperatures below 273 K relatively long. Their dissociation can be considerably slowed due to the effect of self-covering or forced covering with icy crust. The transport and storage of gases in hydrate form can become alternative technology. Some elements of the technology should be developed for this purpose. The choice of method of shaping gas hydrate mass into forms of definite shape and size becomes important.

The method and basic elements of technology of large size icy hydrate blocks production are offered in

work. Preliminary laboratory working of the technology elements was conducted on snow models. The models were produced and prepared for the imitation of gas hydrate structure. The research confirmed the possibility of formation of ice hydrate blocks with necessary characteristics and properties. The temperature and pressure conditions required for formation of ice crust on the surface of the models were determined. The ranges of such parameters were selected for the gases of different initial temperature and composition. The features of icy crust

formation were considered depending on the method of refrigeration of gas hydrate cylinder. Time required for adiabatic and convective cooling process was calculated. The empirical models of cooling processes are offered.

Keywords: *icy gas hydrate block, hydrate generating gas, gas hydrate, porosity, cooling, freezing, heat conductivity*

Рекомендовано до публікації докт. техн. наук О.С. Пригуновим. Дата надходження рукопису 02.06.11

УДК 622.235

**А.П. Круковский, канд. техн. наук,
В.В. Круковская, канд. техн. наук**

Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины, г. Днепропетровск, Украина, e-mail: igtm@ua.fm

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ МАССИВА ВОКРУГ ВЫРАБОТКИ С АНКЕРНОЙ КРЕПЬЮ ПРИ ПРОХОДКЕ БУРОВЗРЫВНЫМ СПОСОБОМ

**A.P. Krukovskiy, Cand. Sci. (Tech.),
V.V. Krukovskaya, Cand. Sci. (Tech.)**

N.S. Poliakov Institute of Geotechnical Mechanics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Dnepropetrovsk, Ukraine, e-mail: igtm@ua.fm

RESEARCH OF THE STRESS CONDITION OF MASSIF AROUND MINE WORKING WITH BOLTING AT THE DRIVE WORKING BY BLAST-HOLE DRILLING

Опыт проведения горных выработок с анкерной крепью во многих зарубежных странах и на Украине показывает, что современная технология анкерного крепления обеспечивает их устойчивость и надежность при длительной эксплуатации в самых разнообразных условиях применения. Одним из основных требований технологии установки является возведение анкерной крепи в неразгруженный от горного давления вмещающий массив в непосредственной близости от забоя выработки. Тогда сразу же после установки она будет вовлечена в работу по противодействию силам горного давления и приконтурный массив максимально сохранит природное монолитное состояние. Если выработка проводится комбайновым способом, выполнить это условие несложно, при работе проходческого комбайна разрушение пород кровли минимально, и своевременная установка очередного ряда анкеров дает необходимый эффект. Но в некоторых случаях применяется буровзрывной способ проходки, нарушающий природную монолитность пород. Определение поля напряжений вокруг забоя выработки с анкерной крепью перед, в момент и после взрывания шпуровых зарядов, позволит оценить влияние взрыва на устойчивость крепи, ее способность удерживать породы кровли в ненарушенном состоянии. В связи с этим целью работы является исследование состояния кровли выработки, закрепленной анкерной крепью и проводимой буровзрывным способом, при помощи методов математического моделирования и анализа данных шахтных экспериментов и наблюдений. В данной статье приведены результаты численного моделирования геомеханических и фильтрационных процессов вокруг горной выработки, закрепленной анкерной крепью, во время взрывания шпуровых зарядов. Проанализировано состояние незакрепленной кровли над забоем выработки при различных значениях отставания анкерной крепи от забоя. Показано, что анкерная крепь препятствует расслоению и разрушению пород кровли даже при ведении буровзрывных работ.

Ключевые слова: *анкерная крепь, буровзрывной способ проходки выработки, численное моделирование*

Известно, что системы анкерной крепи (АК) обеспечивают устойчивость и надежность при длительной эксплуатации подготовительных и капитальных выработок в самых разнообразных условиях применения [1, 2]. Одним из основных требований технологии их установки является возведение АК в неразгруженный от горного давления вмещающий

массив. Тогда сразу же после установки АК будет вовлечена в работу по противодействию силам горного давления и приконтурный массив максимально сохранит природное монолитное состояние. В противном случае анкера будут выполнять только роль сшивания расслоившихся пород кровли.

Если выработка проводится комбайновым способом, выполнить вышеназванное условие несложно, при работе проходческого комбайна разрушение пород кровли минимально, и своевременная установка