

ТРАНСПОРТ И ХРАНЕНИЕ

Условия образования и разложения гидратов в области отрицательных температур

Ю. Ф. МАКОГОН

(МИНХ и ГП)

В связи с наземной прокладкой магистральных газопроводов в северных районах нашей страны важное значение приобретает вопрос о поведении гидратов в области отрицательных температур. В этом случае наиболее радикальным методом предупреждения гидратообразования является осушка газа до точки росы (ниже минимально возможной рабочей температуры в газопроводе). Она может быть выполнена методом сорбции или с помощью естественного или искусственного вымораживания влаги из газа.

В практике эксплуатации газопроводов и промысловых технологических сооружений образование гидратов происходит при $t < 0^\circ$ или при положительных температурах, которые впоследствии становятся отрицательными.

В проблемной газовой лаборатории МИНХ и ГП был выполнен комплекс исследований процесса образования и разложения гидратов в природных газах различного состава на специальной установке ПГК-5, позволяющей проводить визуальный и аналитический контроль процесса.

Основной узел установки — камера из органического стекла длиной 300 мм с внутренним диаметром 15 мм. Рабочее давление в ней достигает 100 ат. В нижней части камеры помещен специальный штуцер, обеспечивающий высокую точность регулировки давления и расхода газа в камере. Давление до штуцера и в камере замеряется с помощью образцовых манометров класса точности 0,35.

В камеру помещены две термопары, позволяющие измерять температуру в ней с точностью до $0,05^\circ$. Так как спай одной из термопар помещен непосредственно у выхода штуцера, температуру газа можно измерять сразу после его редуцирования. Спай второй термопары находится на расстоянии 200 мм от спая нижней термопары. Это дает возможность измерять «среднюю» температуру в камере. Количество газа, проходящего через установку, определяют с помощью лабораторного газового счетчика, расположенного после камеры.

Для данных экспериментов был использован природный метановый газ следующего состава:

Компоненты	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂	N ₂	H ₂
Содержание, % объемн.	92	1,5	0,2	0,2	0,1	4	2

Перед поступлением на редуцирование газ пропускали через «узел насыщения», где он приобретал заданную температуру и влажность.

Затем его направляли на специальный штуцер, и после редуцирования до определенного давления он барботировал через слой дистиллированной воды высотой 50—75 мм. «Реакторная» камера при этом также термостатировалась.

В первой серии данных экспериментов было изучено поведение гидратов при их переходе из области положительных в область отрицательных температур. Для получения или

разложения гидратов в реакторной камере изобарически изменялась температура, либо изотермически изменялось давление.

При переводе гидратов из области положительных в область отрицательных температур в камере было создано давление порядка 95 ат при $t=25^\circ$ (точка a , рисунок). Затем изобарически снижалась температура путем дросселирования газа с предварительным его охлаждением. При создании равновесных условий гидратообразования (точка a') в камере были получены гидраты, скорость образования которых возрастила с понижением температуры. После полного перехода жидкой воды в гидраты температура в камере была снижена до -25° . При этих условиях гидраты выдерживались в течение нескольких часов, а затем в камере изобарически повышалась температура. При достижении $t=15^\circ$ (точка c') в камере происходил процесс разложения гидратов. При переходе гидратов через область $t=0^\circ$ никаких изменений не наблюдалось, т. е. при переходе гидратов из области положительных в область отрицательных температур перегруппировка решетки гидрата в решетку льда не происходила.

Во второй серии данных экспериментов были проверены условия разложения гидратов при снижении давления в области отрицательных температур ниже равновесной кривой разложения.

При давлении 80 ат (точка e) в камере газ барботировал через слой воды, и температура изобарически понижалась. При достижении $t=14^\circ$ (точка e') в камере начался процесс гидратообразования. После полного перехода жидкой воды в гидраты температура была снижена до 0° , а затем до -35° . При этом никаких изменений гидратов в камере не наблюдалось.

После выдержки гидратов в условиях точки f изотермически снижалось давление. При достижении точки f' в камере появляются первые признаки разложения гидратов — локальные капельки воды. Однако вода тут же переходит в лед. При полном снижении давления в камере до 1 ата гидраты в камере отсутствуют, так как при $P < P_f$ произошло их разложение на газ и воду, которая перешла в лед.

Таким образом, при разложении гидратов в области отрицательных температур идет перегруппировка решетки гидрата в решетку льда. Последовательность перехода: гидрат — вода — лед. Скорость перехода структуры гидрата в структуру льда при $t < 0^\circ$ и $P < P_{\text{разл}}$ возрастает с понижением давления и температуры.

Образовавшийся лед при $t < 0^\circ$ и снижении давления до 1 ата находится в твердом состоянии до тех пор, пока температура в камере не поднимется выше 0° . При повышении температуры в камере выше 0° (кривая $d-h$) происходит обычное таяние льда.

Наряду с переводом гидратов, полученных при положительных температурах, в область отрицательных температур с последующим снижением давления ниже равновесной кривой разложения гидратов была выполнена и обратная задача. При атмосферном давлении температура в камере снижалась ниже 0° (точка i), и вся вода замерзала. После этого изотермически повышалось давление выше равновесной кривой гидратообразования (точка k), с последующим изобарическим повышением температуры выше 0° (кривая $k-k'-l$).

При повышении температуры в камере по кривой $k-k'-l$ до $t > 0^\circ$ происходит перегруппировка решетки льда в решетку гидрата. Последовательность перехода: лед — вода — гидрат. Когда температура в камере повышается без барботажа газа, только часть воды, получающаяся в результате «таяния» льда, которая непосредственно контактирует с газом, переходит в гидраты. Остальная вода скапливается в нижней части камеры и в гидраты не переходит.

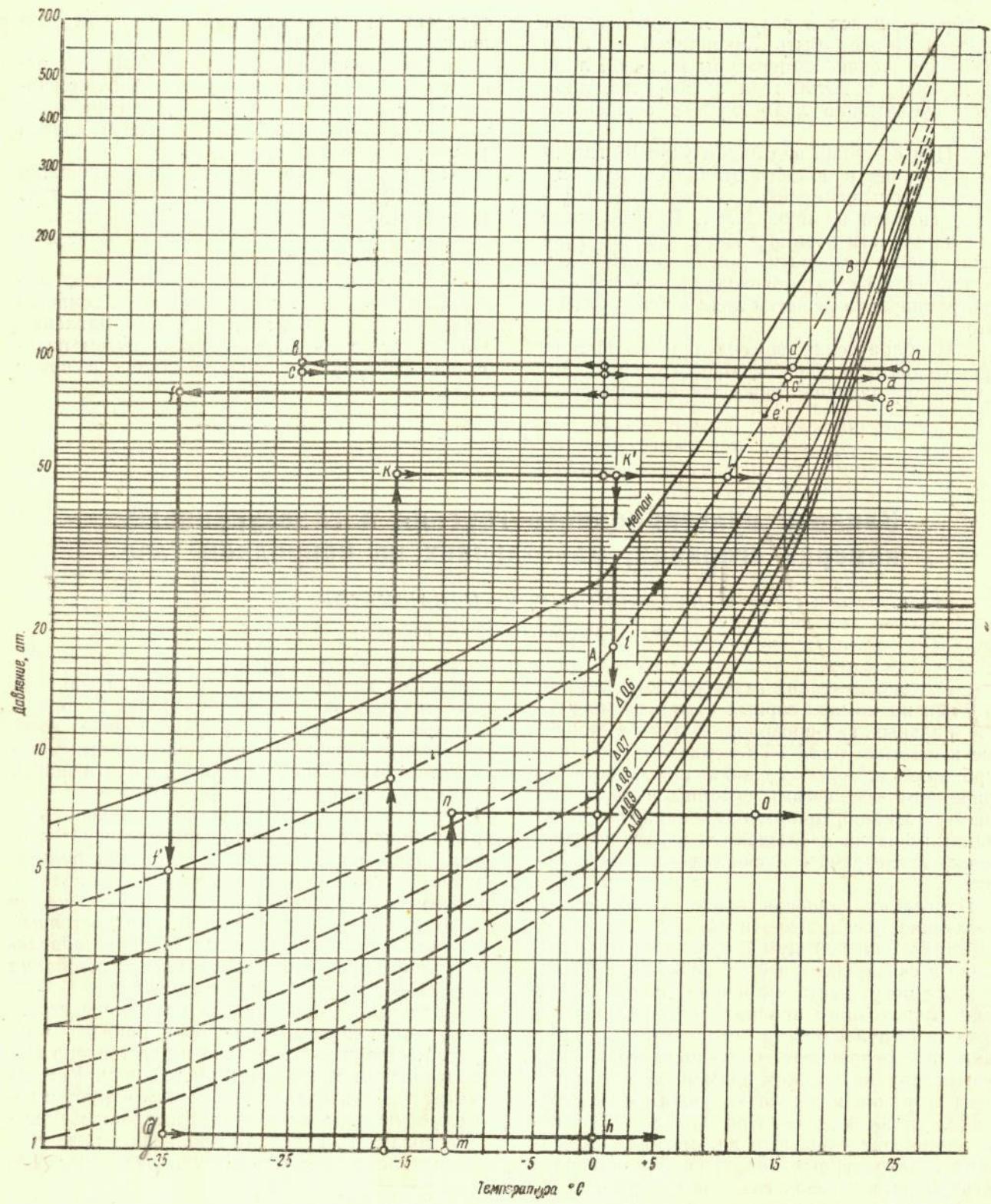
Однако если в камере имеется поток газа, который барботирует через слой воды, вся она переходит в гидраты. Образующиеся при этом гидраты с повышением температуры (точка l) или с понижением давления (точка l') разлагаются на газ и воду. Если в камере образовался лед ($t < 0^\circ$ $P = 1$ ат), то при последующем повышении давления и температуры по кривой $m-n-o$ в условиях ниже равновесной кривой гидратообразования он тает.

В результате выполненных исследований поведения гидратов в области отрицательных температур можно сделать следующие выводы:

1. При изобарическом переводе гидратов из области положительных в область отрицательных температур, если давление выше упругости диссоциации гидратов, перегруппировки решетки гидрата в решетку льда не возникает; а при обратном переводе гидратов из области отрицательных в область положительных температур происходит их обычное разложение, если $t > t_{\text{разл}}$.

2. При равновесных условиях разложения гидрата изотермическое снижение давления над гидратами в области отрицательных температур приводит к перегруппировке структуры гидрата в структуру льда. Ледяная проб-

Гидраты природных газов



Условия образования гидратов природных газов

ка, образующаяся в результате разложения гидратов, может быть ликвидирована либо путем повышения температуры выше 0° , либо путем ввода в поток газа антифризов, либо путем сублимации льда глубоко осущенном газом.

3. При создании над льдом условий гидрообразования в области отрицательных температур перегруппировка решетки льда в решетку гидрата не происходит. При переводе льда из области отрицательных в область положительных температур, когда давление выше давления гидрообразования, происходит перегруппировка решетки льда в решетку гидрата.

4. Изобарический перевод льда из области отрицательных в область положительных температур при давлении ниже давления гидро-

образования сопровождается обычным таянием льда при $t \geq 0^\circ$.

5. Перегруппировка решетки гидрата в решетку льда в области отрицательных температур происходит только при пересечении «изотермы» или «изобары» равновесной кривой разложения гидратов.

Перегруппировка решетки льда в решетку гидрата происходит только при переводе льда из области отрицательных в область положительных температур при давлениях выше давления гидрообразования.

6. Гидратную пробку в газопроводе, эксплуатирующемся при отрицательных температурах, нельзя разложить, снижая давление. Она может быть ликвидирована путем подогрева либо путем ввода метанола в поток газа.

Влияние пульсационного горения в газотурбинных камерах сгорания, работающих на природном газе

В. А. ХРИСТИЧ, Ю. Н. БАШКАТОВ

(Киевский политехнический институт)

Опыт эксплуатации газотурбинных установок на компрессорных станциях магистральных газопроводов, а также стендовые испытания ряда ГТУ показали, что газотурбинные камеры сгорания при работе на природном газе весьма склонны к пульсационному горению, при котором наряду с пульсациями факела наблюдаются пульсации давления, температуры и скорости газового потока.

Пульсации давления газового потока, достигающие иногда значительных амплитуд, вызывают сильный шум и тряску камеры сгорания и связанных с ней элементов установки, а также могут явиться причиной опасных вибраций лопаточного аппарата турбины. Сопровождаясь пульсациями скорости, пульсации давления разрушают воздушно-заградительную пелену на стенках пламенной трубы камеры сгорания и нарушают режим ее охлаждения. Пульсации температуры газового потока приводят к опасным для металла колебаниям температурных напряжений в наиболее нагруженных деталях газовой турбины.

При пульсационном горении наблюдается также увеличение сопротивления камеры сгорания, что снижает коэффициент полезного

действия газотурбинной установки, так как это явление равносильно падению напора в компрессоре. Кроме того, пульсационное горение может сопровождаться колебаниями мощности газотурбинной установки, достигающими 15% от номинала¹.

Так как подобные явления в условиях эксплуатации ГТУ крайне опасны, следует считать разработку методов устранения пульсационного горения одной из важнейших задач в практике газосжигания. Конечной целью испытаний, о которых идет речь в настоящей статье, являлось изыскание средств подавления пульсаций или вывода камеры сгорания из режима пульсационного горения.

Испытания проводились на камере сгорания, схема и размеры которой приведены на рис. 1. Она спроектирована и изготовлена Ленинградским металлическим заводом. Камера имеет телескопическую пламенную трубу и регистровую горелку с предварительным смесеобразованием. Горелка выполнена в виде двенадцатилопаточного регистра, создающего ин-

¹ О. В. Дубровский. Экспериментальные исследования пульсационного горения жидкого топлива в камерах сгорания стационарных газотурбинных установок. «Теплоэнергетика» № 6, 1959.