

Босий М.В.

Центральнотукраїнський національний технічний університет

СПРОЩЕНА МОДЕЛЬ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ГІДРАТОУТВОРЮЮЧОГО ШАРУ ГАЗОГІДРАТУ МЕТАНУ

Натепер газогідрат метану – це альтернатива існуючим природним органічним енергоресурсам. У даній статті розглядається проблема моделювання теплових процесів в гідратоутворюючому шарі газогідрату метану на поверхні розділу фаз «газ-рідина». Нині відсутні дані і повне розуміння фізичних процесів утворення газогідратів газових сумішей при стискуванні природного газу, особливо метану, в теплотехнологічних системах та установках, в яких застосовується газогідратна технологія. Особливістю даної задачі є змінний розмір області, в якій досліджується температурне поле гідратоутворення на поверхні розділу фаз «газ-рідина». Це є слідством того, що маємо рухомию границю розділу фаз «газ-рідина». Тому, вивчення поведінки температурного поля в процесі утворення газогідрату метану на поверхні розділу фаз «газ-рідина» з часом в трубі циліндричної форми і складає основну мету задачі. Загальні аналітичні рішення цієї задачі при довільній формі області утворення газогідратів і різних температурних режимах на границі розділу фаз «газ-рідина» не відомі. А розробка математичного моделювання теплових процесів в гідратоутворюючому шарі газогідрату метану і чисельного аналізу є актуальною науковою проблемою. Запропонована і побудована спрощена теоретична модель, яка описує процес розподілу температури в гідратоутворюючому шарі газогідратів метану $(\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_{\text{гідрат}}$ на поверхні розділу фаз «газ-рідина». Показано, що дана модель, хоча із припущеннями, достатньо добре описує процес утворення газогідрату метану на поверхні розділу фаз «газ-рідина» в трубах циліндричної форми. Приведені рівняння, за якими визначаються температури в гідратоутворюючому шарі і в твердому тілі гідрату метану. Таким чином, за допомогою математичного моделювання з використанням чисельних методів одержано розрахункові дані та побудовано графік розподілу температурного поля у гідратоутворюючому шарі газогідратів метану в умовах фазоперехідних процесів на поверхні розділу фаз «газ-рідина».

Ключові слова: теоретична модель, температура, тиск, гідратоутворюючий шар, утворення газогідрату метану, теплота гідратації.

Постановка проблеми. Нині газогідрати дуже широко використовуються в різних галузях промисловості, в системах охолодження та кондиціювання повітря, при регенерації, акумулюванні холоду та розділенні сумішей технічних газів, при транспортуванні газу в газогідратному стані та в теплотехнологічних системах та установках стискування газу [1-10]. Дослідження процесу утворення газогідратів в газовому і рідкому середовищі в теплотехнологічних системах та установках стискування газу має велике значення для розвитку газогідратної технології [11, 12].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Процес утворення газогідратів ще не повністю вивчений. Вважається, що зазначений процес подібний до замерзання води, тому що утворення кристалічної решітки в обох випадках є результат водневих зв'язків між молекулами води. Є твердження, що газогідрати утворюються з газу або летючої органічної рідини і рідкої води за аналогією з кристалізацією із пересиченого розчину або з затвердінням переохолодженого розплаву і рекомендують

на процес гідратації перенести загальні закономірності, властиві явищу кристалізації. Є теорія, яка стверджує, що утворення газового гідрату відбувається при переохолодженні з утворенням первинної гідратної оболонки на поверхні розділу фаз «газ-рідина». Потім починається зростання газового гідрату всередині оболонки. Отже зростання гідрату обмежене щодо повільного перенесенням теплоти через граничний шар. Існує також твердження, що утворення газогідратів являє собою фізико-хімічний процес утворення нестехіометричного клатратного з'єднання [13-16].

Газогідрат – це природна або штучна тверда сполука включення, де молекули гідратоутворюючого газу втиснуті в порожнини кристалічної решітки води без хімічного зв'язку їхніх молекул [13-16] (рис. 1).

В роботах [14-16] експериментально підтверджено утворення газогідрату метану $(\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_{\text{гідрат}}$ в системі $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4$.

При дослідженні утворення газогідрату метану виникає необхідність у визначенні температурного

поля процесу гідратоутворення з урахуванням визначених параметрів. Таким чином, питання по дослідженню температурного поля в процесі утворення газогідрату метану на поверхні розділу фаз «газ-рідина». вимагає більш детального дослідження.



Рис. 1. Зображення структури газогідрату (клатрату)

Постановка завдання. Мета роботи полягає у дослідженні температурного поля в процесі утворення газогідрату метану на поверхні розділу фаз «газ-рідина» в трубі циліндричної форми.

Виклад основного матеріалу дослідження. Розв'язання даної задачі здійснюється моделюванням температурного поля в процесі утворення газогідратів метану з використанням чисельних методів.

Розглянемо у загальному вигляді утворення газогідрату метану, коли гідратоутворювач розчинений у воді, при цьому газогідрати утворюються на поверхні розділу фаз «газ-рідина» в трубі циліндричної форми.

Утворення газогідрату метану на поверхні розділу фаз «газ-рідина» відбувається при відповідних термодинамічних умовах і сталій швидкості в газовому потоці. На поверхні розділу фаз «газ-рідина» газогідрати утворюють шар у вигляді гідратних частинок, який з часом збільшується. Під час утворення газогідрату метану відбувається зміна гідродинаміки рідкої фази і теплоти утворення газогідрату. Газогідрати утворюються при тиску охолодження, який перевищує тиск рівноваги. Утворення газогідрату регулюється температурою рідини, а теплота гідратації відводиться холодоносієм [17-19].

Процес утворення гідратних частинок наступний. Гідратоутворення являє собою в основному гетерогенний процес на поверхні розділу фаз «газ-рідина» утворюються гідрати «кластери» клатратоподібної структури, які формуються із молекул води і газу. Далі частина «кластерів» гідратів збільшується та розростається до досягнення критичних розмірів (за оцінками $r_{кр.} = 10^{-8} - 10^{-7}$ м)

утворюючи зародки. Після цього з урахуванням підвищення тиску над рівноважною кривою гідратоутворення в системі «метан-вода» починається зростання гідратних частинок газогідрату метану.

На поверхні кристала утвореного газогідрату метану виділимо рухомий шар, який складається з частинок гідратоутворюючої речовини CH_4 і рідкої фази. Таким чином, маємо двошарове середовище, одна з границь якого є рухомою. Під цією границею знаходиться шар, який складається з висококонцентрованої гідратоутворюючої фази, включаючи дрібні включення. Далі за цим шаром знаходиться поверхня газогідрату, а над рухомою границею рідка фаза. Розглянемо зміну температури з часом в гідратоутворюючому шарі і в твердому тілі газогідрату.

При моделюванні теплових процесів утворення газогідрату метану $(CH_4 \cdot 6H_2O)_{гидрат}$ на поверхні розділу фаз «газ-рідина» в трубі циліндричної форми взяті такі припущення:

а) передача теплоти відбувається теплопровідністю;

б) теплофізичні властивості фаз «газ-рідина»: теплопровідність, теплоємність, густина не залежать від температури;

в) передача теплоти на граничній поверхні відбувається у відповідності з граничними умовами першого роду;

г) внаслідок того, що досліджувальне тіло нескінченне, маємо одновимірну задачу;

д) припустимо, що температура рідкої фази однакова і не змінюється в процесі теплообміну нижче температури утворення газогідрату.

е) припустимо, що шар газогідратів розглядається як термічно тонке тіло нескінченної пластини.

З урахуванням цих припущень модель температурного поля в гідратоутворюючому шарі, який прилеглий до поверхні газогідрату описується диференціальним рівнянням теплопровідності Фур'є.

$$c \cdot \rho \frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right], \quad 0 < z < \xi(t), \quad t > 0. \quad (1)$$

Початкова умова

$$T(z, 0) = T_n. \quad (2)$$

Граничні умови

$$T(0, t) = T_0; \quad (3) \quad T(\xi(t), t) = T_c, \quad (4)$$

де T, z, t – відповідно поточна температура, К; координата нормальна до поверхні газогідрату, м; час, с; λ – коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К); c – теплоємність, Дж/(кг·К); ρ – густина, кг/м³; $\xi(t)$ – товщина граничного шару навколо газогідрату, м; T_n, T_0, T_c – відповідно температури: початкова, граничної поверхні, середовища, К.

Рівняння (1)...(4) являють собою модель, яка описує температурне поле шару прилеглого до поверхні газогідрату при граничних умовах першого роду. Для розв'язання даної задачі вигідно користуватись безрозмірними величинами: температурою, часом, товщиною, які визначаються з таких співвідношень

$$\theta(X, \tau) = \frac{T(z, t) - T_c}{T_n - T_c}; \tau = F_0 = \frac{at}{\xi^2}; X = \frac{z}{\xi}. \quad (5)$$

Тоді крайова задача (1)...(4) з урахуванням (5) має такий вигляд

$$\frac{\partial \theta(X, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta(X, \tau)}{\partial X^2}; 0 < X < 1; \tau > 0; \quad (6)$$

$$\theta(X, 0) = 1; \quad (7)$$

$$\theta(0, \tau) = 0; \quad (8)$$

$$\theta(1, \tau) = 0. \quad (9)$$

Для крайової задачі (6)...(9) точний розв'язок має наступний вигляд

$$\theta(X, \tau) = 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{1}{\mu_m} \cos(\mu_m X) e^{-\mu_m^2 \tau}, \quad (10)$$

де $m = 1, 2, 3, \dots$ – число членів ряду; $\mu_m = \pi/2(2m-1)$ – корні трансцендентного рівняння.

Найбільш ефективним алгоритмом розв'язання цієї задачі є метод сіток [20], або кінцево-різнице-вий метод [21].

З рівняння (6), прирівнявши між собою першу і другу часні похідні, після спрощень, отримаємо

$$-\frac{1}{\sigma} \theta(i, j) = \theta(i-1, j+1) + \left(2 + \frac{1}{\sigma}\right) \theta(i, j+1) + \theta(i+1, j+1), \quad (11)$$

де $i = 2, \dots, N-1$; $j = 2, 3, \dots, k$.

Для нульового вузла (при $X = 0$), маємо

$$-\frac{1}{\sigma} \theta(1, j) = 2\theta(2, j+1) - \left(2 + \frac{1}{\sigma}\right) \theta(1, j+1). \quad (12)$$

З граничної умови (9), отримаємо

$$\theta(N, j+1) = 0. \quad (13)$$

Рівняння (11) і (12) не дозволяють в явному вигляді розрахувати значення функції $\theta(X, \tau)$ на $(J+1)$ -му часовому шарі.

Згідно початковій умові нам відома температура на першому часовому шарі ($i = 1, 2, \dots, N$; $j = 1$), а згідно граничній умові $\theta(1, \tau) = 0$, відома температура на правому гідратоутворюючому шарі ($i = 1, j = 2, 3, \dots, k$). Відповідно, для кожного часового шару ($j = 2, 3, \dots, k$) маємо N точок і N

алгебраїчних рівнянь. Неявна різницева схема є стійкою при будь-якому значенні параметра $\sigma = \Delta\tau/\Delta X^2$, що дозволяє вибрати $\Delta\tau$ і ΔX незалежно один від одного.

Для другого часового шару система алгебраїчних рівнянь має наступний вигляд:

$$\left. \begin{aligned} \theta(9,2) &= 0 \\ \theta(8,2) &= [\theta(7,2) + 1/\sigma\theta(8,1) + \theta(9,2)] \frac{1}{2+1/\sigma} \\ \theta(7,2) &= [\theta(6,2) + 1/\sigma\theta(7,1) + \theta(8,2)] \frac{1}{2+1/\sigma} \\ \theta(6,2) &= [\theta(5,2) + 1/\sigma\theta(6,1) + \theta(7,2)] \frac{1}{2+1/\sigma} \\ \theta(5,2) &= [\theta(4,2) + 1/\sigma\theta(5,1) + \theta(6,2)] \frac{1}{2+1/\sigma} \\ \theta(4,2) &= [\theta(3,2) + 1/\sigma\theta(4,1) + \theta(5,2)] \frac{1}{2+1/\sigma} \\ \theta(3,2) &= [\theta(2,2) + 1/\sigma\theta(3,1) + \theta(4,2)] \frac{1}{2+1/\sigma} \\ \theta(2,2) &= [\theta(1,2) + 1/\sigma\theta(2,1) + \theta(3,2)] \frac{1}{2+1/\sigma} \\ \theta(1,2) &= [1/\sigma\theta(1,1) + 2\theta(2,2)] \frac{1}{2+1/\sigma} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Систему лінійних алгебраїчних рівнянь (14), при урахуванні їх специфічної форми, можна розв'язати спеціальним економічним методом прогонки.

$$\theta(i, j+1) = a(i)[b(i) + \theta(i+1, j+1)], \quad (15)$$

де $a(i)$, $b(i)$ – деякі константи. Відповідно з рівняння (15), маємо

$$\theta(i-1, j+1) = a(i-1) \left[\frac{b(i-1) + \theta(i, j+1)}{1 + \theta(i, j+1)} \right]. \quad (16)$$

Підставивши рівняння (16) в рівняння (11), отримаємо

$$a(i-1) [b(i-1) + \theta(i, j+1)] - \left(2 + \frac{1}{\sigma}\right) \times \times \theta(i, j+1) + \theta(i+1, j+1) = -\frac{1}{\sigma} \theta(i, j). \quad (17)$$

З рівняння (17) маємо

$$\theta(i, j+1) = \frac{a(i-1) b(i-1) + 1/\sigma \theta(i, j) + \theta(i+1, j+1)}{2+1/\sigma - a(i-1)}. \quad (18)$$

При порівнянні рівняння (18) з (15), маємо

$$a(i) = \frac{1}{2+1/\sigma - a(i-1)};$$

$$b(i) = a(i-1)b(i-1) + 1/\sigma\theta(i, j). \quad (19)$$

З рівняння (12) отримуємо

$$\theta(1, j+1) = \frac{2[1/2\sigma\theta(1, j) + \theta(2, j+1)]}{2 + 1/\sigma}. \quad (20)$$

При порівнянні між собою рівнянь (20) і (15), виконаємо “прогонку” в прямому напрямленні і визначимо дві послідовності чисел – $a_1, a_2, a_3, \dots, a_N$ і $b_1, b_2, b_3, \dots, b_N$. За рівняннями (13) і (15) робимо “прогонку” в зворотньому напрямку і знаходимо значення функції в усіх вузлах сітки:

$$\left. \begin{aligned} \theta(N, J+1) &= 0 \\ \theta(N-1, J+1) &= a(N-1)[b(N-1) + \theta(N, J+1)] \\ \theta(N-2, J+1) &= a(N-2)[b(N-2) + \theta(N-1, J+1)] \\ \dots\dots\dots \\ \theta(1, J+1) &= a(1)[b(1) + \theta(2, J+1)] \end{aligned} \right\} (21)$$

Відповідно, наведено метод переходу від J -го часового шару до наступного $(J+1)$ -го шару. Якщо відома температура в початковому шарі і на правому гідратоутворюючому шарі, то можна крок за кроком визначити значення температури в усіх точках сітки $(X_{i,j})$.

Розв’язок крайової задачі (7-9) зводиться до визначення температури $\theta(X, \tau)$ в області $0 < X < 1$, яка являє собою шар твердої фази газогідрату чисельним методом сіток за неявною різницевою схемою з використанням методу прогонки.

Аналіз результатів наступний: в процесі чисельного моделювання визначалась температура в гідратоутворюючому шарі газогідратів метану. Теплофізичні властивості газогідрату метану і його гідратоутворюючого шару взяті за даними [1, 2, 9, 10, 15, 16]: $\lambda_{гидр.} = 0,55$ Вт/м·К – коефіцієнт теплопровідності газогідрату метану; $\rho_{гидр.} = 910$ кг/м³ – густина газогідрату метану; $\rho_{вг.с.} = 981$ кг/м³ – густина водогідратної суміші; $\Delta H_{гидр.} = 3785$ кДж/кг – прихована теплота утворення газогідрату метану [15]; $T_{гидр.} = 288$ К – температура утворення газогідрату метану; $P_{гидр.} = 7,5$ МПа – тиск утворення газогідрату метану; $R = 120$ мкм – розмір газогідрату метану. На рис. 2 наведено результати розрахунку

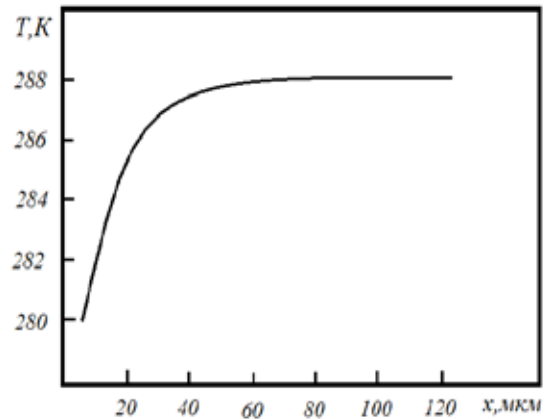


Рис. 2. Розподіл температури в гідратоутворюючому шарі та газогідрату метану на основі чисельного рішення при $T_{гидр.} = 288$ К; $P_{гидр.} = 7,5$ МПа

розподілу температури в гідратоутворюючому шарі газогідрату метану на основі чисельного рішення.

Отримані результати розрахункових даних з достовірною точністю співпадають з експериментальними даними [15], що дає можливість зробити висновок про узгодження розрахункових і експериментальних даних, тобто, адекватність запропонованої моделі.

Висновки

1. Таким чином, в даній роботі запропонована модель температурного поля утворення газогідрату метану на поверхні розділу фаз «газ-рідина» в трубі циліндричної форми і на її основі наведена система рівнянь, що характеризує умови протікання процесу утворення газогідрату метану з визначенням температурного поля для гідратоутворюючого шару, який прилеглий до поверхні газогідрату.

2. Розроблено алгоритм розв’язання моделі чисельним методом сіток за неявною різницевою схемою з використанням методу прогонки. Використання цієї методики дозволяє дослідити температурне поле в гідратоутворюючому шарі гідрату метану в умовах фазоперехідних процесів на поверхні розділу фаз «газ-рідина».

Список літератури:

1. Босий М.В., Клименко В.В., Магопєць С.О., Гарасьова Н.Ю., Овчаренко А.О. Підвищення ефективності автомобільної газонаповнювальної компресорної станції шляхом застосування газогідратного акумулятора. *Refrigeration Engineering and Technology*. 2021. 57(1). С.45-54.
2. Босий М.В., Клименко В.В. Транспортування природного газу в газогідратному стані. *Розвиток транспорту*. ОНМУ. 2022. С.129-142.
3. Клименко В.В., Босий М.В., Парафійник В.П., Прилипко С.О. Газотурбінний привід з газогідратним дотискувачем паливного газу // *Холодильна техніка та технологія*. 2014. №4(150). С. 37-40.
4. Онищенко В.О., Клименко В.В. Застосування газогідратних технологій в нафтогазовій промисловості // *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2011. № 4(41). С. 5-8.

5. Жук Г.В., Пятничко А.И., Крушневич В.Т., Федоренко Д.С. Метаногидрати: анализ ситуации, исследование свойств, проблемы добычи и транспортирования. *Технические газы*. № 2. 2014. С. 3-10.
6. Тарко Я.Б., Педченко Л.О., Педченко М.М. Перспективи газогідратної технології на ринку морських перевезень природного газу // *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. Івано-Франківськ. 2012. Випуск 2 (43). С. 49-55.
7. Босий М.В., Клименко В.В., Личук В.М. Патент України на корисну модель № 104322. Спосіб забезпечення газотурбінної установки паливним газом на період пуску. дата подання 06.12.2015 опубл. 25.01.2016 р. бюл. №2.
8. Босий М.В., Клименко В.В., Парафійник В.П., Прилипка С.О. Патент України на корисну модель № 105840. Дотискувач паливного газу для забезпечення пуску газотурбінної установки. дата подання 07.10.2015 опубл. 11.04.2016 р. бюл. №7.
9. Клименко В.В., Босий М.В. Патент на корисну модель Україна №134025. Спосіб заправки автомобільного транспорту природним газом. дата подання 10.12.2018 опубл. 25.04.2019. бюл. № 8/2019.
10. Клименко В.В., Босий М.В., Якименко М.С., Мартиненко В.В. Патент на корисну модель Україна № 134041. Компресорна установка для автомобільних газозаправних станцій опубл. 25.04.2019. бюл. № 8/2019.
11. Клименко В.В., Босий М.В., Телюта Р.В. Патент України на корисну модель № 151033. Компресорна установка заправки стиснутим газом автомобільного транспорту. дата подання 30.12.2021 опубл. 25.05.2022 р. бюл. № 21.
12. Босий М.В., Клименко В.В., Телюта Р.В. Патент України на корисну модель № 151334. Спосіб заправки стиснутим природним газом автомобільного транспорту. дата подання 30.12.2021 опубл. 07.07.2022 р. бюл. № 27.
13. Sloan E.D. & Koch C.A. Clathrate hydrates of natural gases. CRC Press. 2008. 752 p.
14. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомин В.И. Газовые гидраты. М: Химия. 1980. 250 с.
15. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М: Недра. 1974. 208 с.
16. Макогон Ю.Ф. Газогидраты, история изучения и перспективы освоения. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2010. № 2. С. 5-21.
17. Клименко В.В., Босий М.В., Аулін В.В., Філімоніхіна І.І., Лисенко С.В., Гриньків А.В. Енергоефективність заправки автомобільного транспорту стиснутим природним газом при використанні газогідратного аккумулятора. Центральноукраїнський науковий вісник. *Технічні науки*, вип. 4(35). 2021. С. 198-207.
18. Півняк Г.Г., Крижанівський Є.І., Онищенко В.О., Бондаренко В.І., Витязь О.Ю., Зоценко М.Л. Газогідрати. Гідратоутворення та основи розробки газових гідратів: монографія. Дніпропетровськ: Літограф. 2015. 219 с.
19. Кутний Б.А. Розвиток теорії тепломасообмінних процесів при кристалізації та дисоціації газових гідратів: автореф. дис. докт. техн. наук: 05.14.06. Харків. 2021. 34 с.
20. Самарский А.А. Введение в численные методы. М: Наука. 1982. 272 с.
21. Сегерлинд Г. Применение метода конечных элементов. М: Мир. 1979. 510 с.

Bosyi M.V. SIMPLIFIED TEMPERATURE FIELD RESEARCH MODEL HYDRATE-FORMING LAYER OF METHANE GAS HYDRATE

Currently, methane gas hydrate is an alternative to existing natural organic energy resources. This article considers the problem of modeling thermal processes in the hydrate-forming layer of methane gas hydrate at the "gas-liquid" interface. Currently, there is a lack of data and a complete understanding of the physical processes of the formation of gas hydrates of gas mixtures during the compression of natural gas, especially methane, in thermal engineering systems and installations that use gas hydrate technology. A feature of this problem is the variable size of the area in which the temperature field of hydrate formation on the surface of the "gas-liquid" phase interface is investigated. This is a consequence of the fact that we have a moving interface between the "gas-liquid" phases. Therefore, studying the behavior of the temperature field during the formation of methane gas hydrate on the surface of the "gas-liquid" phase interface over time in a cylindrical pipe is the main goal of the problem. General analytical solutions to this problem with an arbitrary shape of the region of gas hydrate formation and different temperature regimes at the boundary of the "gas-liquid" phases are not known. And the development of mathematic modeling of thermal processes in the hydrate-forming layer of methane gas hydrate and numerical analysis is an urgent scientific problem. A simplified theoretical model is proposed and constructed, which describes the process of temperature distribution in the hydrate-forming layer of methane gas hydrates (CH₄-6H₂O) hydrates at the gas-liquid interface. It is shown that this model, although with assumptions, describes quite well the process of formation of methane gas hydrate at the interface of "gas-liquid" phases in cylindrical pipes. The equations used to determine the temperatures in the hydrate-forming layer and in the solid body of methane gas hydrate are given. Thus, with the help of mathematical modeling using numerical methods, calculated data were obtained and a graph of the distribution of the temperature field in the hydrate-forming layer of methane gas hydrates under the conditions of phase transition processes at the interface of the "gas-liquid" phases was constructed.

Key words: *theoretical model, temperature, pressure, hydrate-forming layer, formation of methane gas hydrate, heat of hydration.*