

Босий М.В.

Центральноукраїнський національний технічний університет

ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ШВИДКОСТІ ДИСОЦІАЦІЇ ГАЗОГІДРАТУ МЕТАНУ

Нині Україна вкрай зацікавлена в розвитку газогідратних технологій. Видобування метану з природних газових гідратів дасть змогу замінити значну частину імпорту природного газу, а в подальшому – відмовитися від нього взагалі. Транспортування природного газу у вигляді газогідратів також є актуальним, як альтернатива його перевезенню у зрідженому (скрапленому) стані. У результаті досліджень, здійснених у 1990-х роках Інститутом геологічних наук НАН України, у Чорному морі було виявлено три зони гідратоутворення із запасами, загальні обсяги яких оцінюються в 50–60 трлн. м³ метану. Натепер газогідрати метану – це альтернатива всім існуючим природним органічним енергоресурсам. У даній статті розглядається проблема визначення швидкості дисоціації газогідрату метану на газ і воду. Натепер відсутні дані і повне розуміння фізичних процесів дисоціації газогідрату метану 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 процес дисоціації газогідрату метану на поверхні розділу фаз «гідрат – газ+рідина». Тому, вивчення поведінки процесу дисоціації газогідрату метану на поверхні розділу фаз «гідрат – газ+рідина» з часом в реакторі циліндричної форми і складає основну мету задачі. Загальні аналітичні рішення цієї задачі при довільній області дисоціації газогідратів і різних температурних режимах на границі розділу фаз «гідрат – газ+рідина» не відомі. А розробка моделювання процесу дисоціації газогідрату метану є актуальною науковою проблемою. Запропонована і побудована спрощена теоретична модель, яка описує процес дисоціації газогідрату метану та визначено швидкість дисоціації газогідрату метану $(\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_{\text{гідрат}}$ в реакторі. Показано, що дана модель, хоча із припущеннями, достанько добре описує процес дисоціації газогідрату метану на поверхні розділу фаз «гідрат – газ+рідина» в реакторі. Приведені рівняння, за якими визначається швидкість дисоціації твердого тіла газогідрату метану. Таким чином, за допомогою математичного моделювання з використанням диференціального рівняння одержано розрахункові дані по швидкості дисоціації газогідратів метану в умовах фазоперехідних процесів на поверхні розділу фаз «гідрат – газ+рідина». Показано, що ця модель, хоча із припущеннями, достанько добре описує процес дисоціації газогідрату метану в реакторі. Розрахована швидкість дисоціації газогідрату метану розміром $R = 200$ мкм в реакторі становить $r_0 = 1,5 \cdot 10^{-8}$ кг/с.

Ключові слова: газогідрат метану, моделювання, процес дисоціації, теплота фазового перетворення, температура дисоціації газогідрату.

Постановка проблеми. З метою розробки ефективних технологій транспортування, зберігання газів в газогідратному стані, стискування та акумулювання газу для підвищення тиску газу в теплотехнологічних системах, необхідно створення наукових основ управління процесом дисоціації газогідратів. Важливим є опис механізму дисоціації газогідратів, що дозволяє розвивати і розробляти газогідратні технології, пропонувати нові методики дослідження фазовоперехідних процесів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Газові гідрати або клатрати – кристалічні сполуки, що утворюються при певних термодинамічних умовах з води і газу. До них належить і газогідрат метану [1-4].

На рис. 1 наведено схематичне зображення структури газогідрату. Розмір кристалів газогідрату в залежності від умов утворення і агенту, який використовується, складає 10...200 мкм [3].



Рис. 1. Схематичне зображення структури газогідрату

Термобаричні умови процесів утворення, зберігання і плавлення газогідратів є досить

«м'якими», що дозволяє їх ефективно використовувати в різних технологічних напрямках виробництва. В газогідратах дві і більше речовини пов'язані між собою не за допомогою хімічного (водневого) зв'язку, а шляхом включення молекул одного компонента в решітку іншого. Газогідрат являє собою твердий розчин «другорядних» молекул гідратоутворюючої речовини в кристалічній решітці «основних» молекул – молекул води [2].

В роботах [1-5, 10-14] описані властивості газових гідратів, основні умови і закономірності їх утворення і дисоціації, представлені механізми утворення газових гідратів і типи їх кристалізації. Велика увага приділяється фізико-хімічним методам вивчення як штучно отриманих, так і природних газових гідратів.

Газогідрати можуть утворюватись і стабільно існувати в широкому інтервалі тисків і температур (для метану від $2 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^3$ МПа при температурі від 70 до 350 К). Процес утворення газогідрату відбувається з виділенням теплоти, а його дисоціація з поглинанням теплоти. Теплота дисоціації газогідрату метану $(CH_4 \cdot 6H_2O)_{\text{гідрат}}$ на газ і рідку воду складає 54,2 кДж/моль [4].

Постановка завдання. Метою статті є дослідження процесу дисоціації газогідрату метану і визначення швидкості його дисоціації.

Виклад основного матеріалу дослідження. Дисоціації газових гідратів є складним процесом і залежить від термобаричного і фазового стану середовища, яке оточує газогідрат. Лімітуючою стадією процесу дисоціації газогідрату є тепло-і масообмін [6-9, 10-12].

Фізичний зміст процесу дисоціації газогідрату метану при певних термобаричних умовах наступний. При підведенні до поверхні кристала газогідрату теплоти через деякий проміжок часу dt шар, який складається з висококонцентрованої гідратоутворюючої фази та дрібних включень, перетворюється в рухомий шар з частинок гідратоутворюючої речовини метану і рідкої фази води, тобто маємо двошарове середовище, одна із меж якого є рухомою – це плівка води, що стікає з поверхні газогідрату. Ця плівка буде сприяти теплопередачі до частинки газогідрату від зовнішнього середовища. Процес дисоціації частинки газогідрату метану в реакторі може відбуватись на поверхні фазових переходів, як приведено за формулою [6-9, 11, 12].



Практичний інтерес являє розробка моделі для дисоціації газогідрату метану в реакторі «кристалізатор-плавитель».

Як правило такі моделі будуються з припущенням, що лімітуючою стадією процесу дисоціації газогідрату метану є тепломасообмін.

Газ, який виділяється на границі розділу фаз «газ–вода», не впливає на тепловіддачу, а виноситься потоком рідини. Вода при виділенні із газогідрату має температуру поверхні газогідрату і не впливає на теплообмін. Газогідрат являє собою тверду фазу і конвекція в середині частинки відсутня [6-9].

Швидкість дисоціації газогідрату метану визначаємо з теплового балансу. Рівняння теплового балансу для процесу дисоціації частинки газогідрату метану в реакторі наступне.

$$\delta Q_p^{ct} = \delta Q_d^{tr} \quad (2)$$

де δQ_p^{ct} – теплота, яка передається від стінки реактора до газогідрату через рідину, кДж;
 δQ_d^{tr} – теплота, яка йде на дисоціацію газогідрату, кДж.

Дисоціація газогідрату метану в замкненому об'ємі реактора «кристалізатор-плавитель» відбувається для умов, що газогідрат, який дисоціює є «тонким» тілом, тобто в нього коефіцієнт теплопровідності є низьким і теплота від стінки реактора до газогідрату передається згідно із законом Ньютона-Ріхмана при сталій температурі стінки реактора.

В момент часу τ від початку дисоціації за проміжок часу $d\tau$ від стінки реактора до газогідрату буде передано теплоти

$$\delta Q_p^{ct} = \alpha (T_{ct} - T_{tr}) \cdot F \cdot d\tau \quad (3)$$

де α – ефективний коефіцієнт тепловіддачі від стінки реактора до газогідрату метану, Вт/м²·К;

T_{ct} , T_{tr} – температура стінки реактора і поверхні газогідрату, К;

F – теплосприймаюча поверхня газогідрату, м².

Теплота δQ_d^{tr} піде на дисоціацію газогідрату на dT_d

$$\delta Q_d^{tr} = \delta Q_{pl}^{tr} = \Delta H_d \cdot dm \quad (4)$$

де δQ_{pl}^{tr} – теплота плавлення газогідрату метану, кДж; ΔH_d – прихована теплота фазового переходу дисоціації газогідрату метану, кДж/кг; dm – маса газогідрату метану, кг.

Прирівнявши праві частини рівняння (3) і (4) одержуємо диференціальне рівняння процесу, яке пов'язує між собою дві змінні величини – час дисоціації і масу газогідрату метану

$$\alpha (T_{ct} - T_{tr}) F d\tau = \Delta H_d \cdot dm \quad (5)$$

Рівняння (5) розв'язуємо методом відокремлення змінних

$$r_d = \frac{dm}{d\tau} = \frac{\alpha \cdot F}{\Delta H_d} (T_{cm} - T_{nz}) \quad (6)$$

де $dm/d\tau = r_d$ – швидкість дисоціації газогідрату метану, кг/с.

На рис. 2 показано стан дисоціації газогідрату метану в момент часу t .

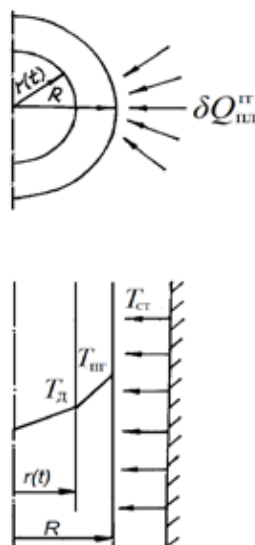


Рис. 2. Модель теплообміну при дисоціації газогідрату метану в реакторі

$R(t)$ – радіус газогідрату метану, який змінюється з часом t ; $r(t)$ – радіус фронту дисоціації газогідрату метану; T_d – температура дисоціації газогідрату метану, К

При виведенні рівняння для визначення швидкості дисоціації газогідрату $(\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_{\text{гідрат}}$ використовуємо модель теплообміну його дисоціації (рис. 2).

Аналіз результатів розрахунку: за допомогою рівняння (6) розраховуємо швидкість дисоціації кристалогідратів $(\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_{\text{гідрат}}$ розміром 200 мкм. Теплофізичні властивості газогідрату метану взяті за даними [1-4]:

При виведенні рівняння для визначення швидкості дисоціації газогідрату $(\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_{\text{гідрат}}$ використовуємо модель теплообміну його дисоціації (рис. 2).

Аналіз результатів розрахунку: за допомогою рівняння (6) розраховуємо швидкість дисоціації кристалогідратів $(\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_{\text{гідрат}}$ розміром

200 мкм. Теплофізичні властивості газогідрату метану взяті за даними [1-4]:

$\lambda_r = 0,55$ – коефіцієнт теплопровідності газогідрату метану, Вт/м·К;

$\rho_r = 910$ – густина газогідрату метану, кг/м³;

$\Delta H_d = 443$ – прихована теплота дисоціації газогідрату метану, кДж/кг;

$\alpha = 2961$ – ефективний коефіцієнт тепловіддачі від стінки реактора до газогідрату метану, Вт/м²·К [10];

$\alpha = 4$ – коефіцієнт тепловіддачі газогідрату, Вт/м²·К [8];

$T_{\text{ст}} = 298$ – температура стінки кристалізатора, К;

$T_d = 293$ – температура дисоціації газогідрату метану, К;

$R = 200$ – розмір кристалогідратів метану, мкм;

Модель теплообміну для дисоціації газогідрату метану коректно відображає фізичні процеси його дисоціації. Вона враховує зміну теплофізичних характеристик газогідрату метану, зміну розміру шару газогідратів метану, теплообмінні процеси на границі дисоціації газогідрату метану та фазо-оперехідні процеси газогідрату метану.

Висновки

1. Таким чином, за допомогою моделювання отримано рівняння, за яким визначається швидкість дисоціації газогідрату метану. Дану методику можна використовувати для оцінки термодинамічних параметрів процесів дисоціації інших газогідратів.

2. Розрахована швидкість дисоціації газогідрату метану розміром $R = 200$ мкм в реакторі становить $r_d = 1,5 \cdot 10^{-8}$ кг/с. На підставі отриманих результатів можна стверджувати, що вони задовільно узгоджуються з експериментальними даними.

3. Наукове дослідження швидкості дисоціації газогідрату метану по-лягає в тому, що його результати можуть бути використані і для практичних розрахунків інших газогідратів та для розробки і створення газогідратних пристроїв.

Список літератури:

1. Бык С.Ш., Фомина В.И. Газовые гидраты. М. 1970. 128 с.
2. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М: Химия. 1980. 250 с.
3. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов / Макогон Ю.Ф. М: Недра. 1974. 208 с.
4. Макогон Ю.Ф. Газогидраты, история изучения и перспективы освоения / Макогон Ю.Ф. // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2010. № 2. С. 5-21.
5. Павленко А.М., Кутний Б.А., Абдуллах Н.М. Аналіз умов утворення і дисоціації газових гідратів. // Вісник Приазовського державного технічного університету. Маріуполь, 2017. Вип. 34. С. 60–68.
6. Слепцов С.Д., Донцов В.Е. Разложения одиночной частицы газового гидрата в воде за волной разрежения. // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Сборник научных статей. Киев: НПВК "Триакон" 2010. Вып. №1(3). С. 138-143.
7. Слепцов С.Д., Донцов В.Е. Моделирование процесса разложения одиночной частицы газового гидрата в воде за фронтом ударной волны. // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т.17. N 3. С. 401-407.

8. 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*. Киев: НПБК «Триакон»-2015. Вып № 1(16). С. 241-245.

9. Тазетдинов Б.И. О теории разложения метастабильного газогидрата при положительной температуре. // *Многофазные системы. Труды Института механики УНЦ РАН*. 2012. Выпуск № 9. С. 147-148.

10. 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.

11. Kim H.C., Bishnoi P.R., Heidemann R.A., Rizvi P.H. Kinetics of methane hydrate decomposition. // *Chemical Engineering Science*. 1987. V. 42. №. 7. P. 1645-1653.

12. Шостак Н.А. Моделирование образования и диссоциации гидратов при разработке и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений: автореф. дис. канд. техн. наук: 25.00.17. Краснодар. 2014. 23 с.

13. Сукманова Е.Н. Математическое моделирование процесса термической диссоциации газовых гидратов: автореф. дис. канд. физ.-мат. наук: 25.00.10. Ин-т нефтегаз. геол. и геофизики СО РАН. Новосибирск. 2013. 16 с.

14. Фатыхов М.А., Багаутдинов Н.Я. Экспериментальные исследования разложения газогидрата в трубе при сверхвысококачественном электромагнитном воздействии. *ТВТ*. 2005. Т. 43, N 4. С. 612-617.

Bosyi M.V. NUMERICAL METHOD OF DETERMINING THE RATE OF DISSOCIATION OF METHANE GAS HYDRATE

Currently, Ukraine is extremely interested in the development of gas hydrate technologies. The extraction of methane from natural gas hydrates will make it possible to replace a significant part of the import of natural gas, and in the future - to abandon it altogether. Transportation of natural gas in the form of gas hydrates is also relevant as an alternative to its transportation in a liquefied (liquefied) state. As a result of research carried out in the 1990s by the Institute of Geological Sciences of the National Academy of Sciences of Ukraine, three zones of hydrate formation with reserves were discovered in the Black Sea, the total volume of which is estimated at 50–60 trillion. m³ of methane. Currently, methane gas hydrates are an alternative to all existing natural organic energy resources. This article considers the problem of determining the rate of dissociation of methane gas hydrate into gas and water. Currently, there is no data and a complete understanding of the physical processes of dissociation of methane gas hydrate during compression of natural gas, especially methane, in heat-technology systems and installations in which gas hydrate technology is used. The peculiarity of this problem is the variable size of the area in which the process of dissociation of methane gas hydrate at the interface of the "hydrate - gas + liquid" phases is investigated. Therefore, the study of the behavior of the dissociation process of methane gas hydrate at the interface of the "hydrate - gas + liquid" phases over time in a cylindrical reactor is the main goal of the task. General analytical solutions of this problem for an arbitrary area of dissociation of gas hydrates and different temperature regimes at the interface of the "hydrate - gas + liquid" phases are not known. And the development of modeling of the dissociation process of methane gas hydrate is an urgent scientific problem. A simplified theoretical model was proposed and constructed, which describes the process of dissociation of methane gas hydrate, and the rate of dissociation of methane gas hydrate (CH₄·6H₂O)_{hydrate} in the reactor was determined. It is shown that this model, although with assumptions, describes quite well the process of dissociation of methane gas hydrate at the interface of the "hydrate - gas + liquid" phases in the reactor. The equations used to determine the rate of dissociation of a solid body of methane gas hydrate are given. Thus, with the help of mathematical modeling using a differential equation, calculated data on the rate of dissociation of methane gas hydrates in the conditions of phase transition processes at the interface of "hydrate - gas + liquid" phases were obtained. It is shown that this model, although with assumptions, describes the process of dissociation of methane gas hydrate in the reactor quite well. The calculated rate of dissociation of methane gas hydrate with size R = 200 μm in the reactor is r_d = 1.5·10⁻⁸ kg/s.

Key words: methane gas hydrate, modeling, dissociation process, heat of phase transformation, gas hydrate dissociation temperature.