

Босий М.В.

Центральноукраїнський національний технічний університет

СПРОЩЕНА ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ УТВОРЕННЯ ГАЗОГІДРАТІВ НА ПОВЕРХНІ РОЗДІЛУ ФАЗ «ГАЗ-ВОДА»

В більшості країн, серед яких Японія, Південна Корея, Індія, Китай, Австралія, США, Канада, Німеччина, Франція, Норвегія, а також в Україні зацікавлені в дослідженні газових гідратів для розвитку газогідратних технологій в більшості галузей промисловості. Актуальним нині є дослідження процесів утворення та плавлення газогідратів метану при стискуванні природного газу, особливо метану, в теплотехнологічних системах та установках. В статті запропонована спрощена фізико-математична модель, яка описує процес утворення газових гідратів на поверхні розділу фаз «газ+рідина». При дослідженні газогідратів відсутні більшість даних фізичних процесів утворення газогідрату метану при стискуванні природного газу, особливо метану, в теплотехнологічних системах та установках, в яких застосовується газогідратна технологія. Особливістю даної моделі є змінний розмір області, в якій досліджується процес утворення газогідрату метану на поверхні розділу фаз «газ+рідина». Вивчення процесу утворення газогідрату метану на поверхні розділу фаз «газ+рідина» з часом в ємності циліндричної форми і складає основну мету роботи. Аналітичні рішення цієї моделі при довільній області утворення газогідратів і різних температурних режимах на границі розділу фаз «газ+рідина» необхідно уточнити. А розробка спрощеної фізико-математичної моделі процесу утворення газогідрату метану є актуальною науковою проблемою. Запропонована модель, хоча із припущеннями, але достатньо добре описує процес утворення газогідрату метану на поверхні розділу фаз «газ+рідина» в ємності циліндричної форми. Наведені аналітичні рівняння для визначення товщини утвореного шару газогідратів і температурного поля в шарі та твердому тілі газогідратів. За допомогою математичного моделювання з використанням диференціального рівняння Фур'є та методом прогонки одержано розрахункові дані по товщині шару газогідратів метану в умовах фазоперехідних процесів на поверхні розділу фаз «газ+рідина» та розподіл температури в цьому шарі газогідратів.

Ключові слова: газогідрат метану, моделювання, процес гідратоутворення, гідратоутворююча суспензія, температура фазового перетворення, питома теплота утворення гідрату.

Постановка проблеми. Для розробки ефективних технологій видобування, транспортування та зберігання природних газів в газогідратному стані, а також для стискування та акумулювання природного газу для підвищення тиску газу в теплотехнологічних системах та установках необхідно створення наукових основ управління процесами утворення та дисоціації газогідратів. В першу чергу важливий механізм утворення газогідратів, що дозволяє розвивати і проектувати газогідратні технології та пропонувати нові методики дослідження фазовоперехідних процесів [1-6].

При моделюванні процесів тепломасопереносу, які супроводжуються зміною агрегатного стану середовища (наприклад, його гідратоутворення або дисоціація газогідратів) приходять до необхідності розв'язку задачі Стефана – утворення газогідратів «газ+рідина» в циліндричній ємності та дослідження температурного поля шару газогідратів [7-10].

В зв'язку з цим розробка спрощеної фізико-математичної моделі, яка описує процес утворення газових гідратів на поверхні розділу фаз «газ+рідина» і чисельного аналізу є актуальною науковою проблемою.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Газові гідрати або клатрати – кристалічні сполуки, що утворюються при певних термодинамічних умовах з води і газу [1-5].

На рис. 1 наведено схематичне зображення молекулярної структури газогідрату. Розмір кристалів газогідрату в залежності від термодинамічних умов утворення і гідратоутворюючого агента, який застосовується, наприклад, природний газ, становить 50...150 мкм [2, 3].

В роботах [1-8, 10-15] описані властивості газових гідратів, основні умови і закономірності їх утворення і дисоціації, представлені механізми утворення газових гідратів і типи їх кристалізації. Велика увага приділяється методам вивчення,

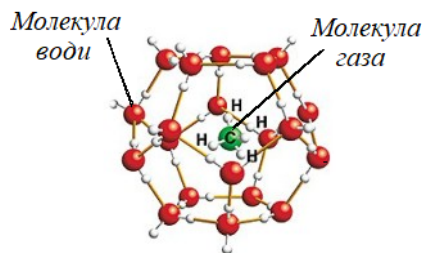


Рис. 1. Схематичне зображення структури газогідрату

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 утворення газогідрату метану $(\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_h$ складає 464 кДж/кг [15-21].

При чисельному аналізі фазових перетворень газогідратів є змінний розмір зони, в якій досліджується температурне поле і рухома границя розділу фаз. Фізичні властивості середовища при переході через границю фазових перетворень змінюються методом теплопровідності. Аналітичний розв'язок фізико-математичної моделі, тобто фазового переходу при утворенні газогідратів при довільній формі зони і різних температурних режимах на границі фаз невідомі. Існують деякі окремі розв'язки в одновимірній задачі температурного поля утворення газогідратів [22-24].

В статті розглядаємо спрощену фізико-математичну модель і чисельний аналіз температурного поля та фазових перетворень при утворенні газогідратів. Розв'язок моделі виконується наближеним методом на основі розв'язку диференціального рівняння Фур'є та методу прогонки з отриманням чисельних значень температурного поля і границі фазового переходу.

Постановка завдання. Метою статті є побудова спрощеної фізико-математичної моделі дослідження процесу утворення газогідрату метану на поверхні розділу фаз «газ+рідина» → гідрат і чисельного аналізу процесу гідратоутворення.

Виклад основного матеріалу дослідження. Пропонується аналітична модель утворення газових гідратів при умові, що гідратоутворювач в початковий момент часу розчиняється в рідині, а потім гідратоутворююча суміш при відповідних термодинамічних параметрах тиску та температури перетворюється в газогідрат.

Дослідимо фізико-математичну модель процесу утворення газогідрату метану на поверхні розділу фаз «газ+рідина» при охолодженні водо-гідратної суміші в циліндричній ємності.

Уявімо, що в початковий момент часу гідратоутворююча суміш заповнює деяку частину в циліндричній ємності $r > r_0$ при температурі і тиску суміші. У початковий момент часу $T = 0$ на поверхні розділу фаз «гідратоутворювач-рідина» встановлюється температура, яка відповідає температурі гідратоутворення T_h . При заданому режимі термодинамічних параметрів газогідрати утворюються при тиску охолодження, який перевищує тиск рівноваги і регулюється температурою рідини, та при виділенні теплоти фазового переходу $L_{ф.п.}$ яка відводиться холодоносієм. В деякий момент часу t радіус шару газогідратів, які утворюються в ємності циліндричної форми, дорівнює $r = \xi(t)$. При цьому на поверхні шару газогідратів має місце конвективний теплообмін. Тому в даній задачі шуканими функціями є товщина шару газогідратів $r = \xi(t)$ і температурне поле у ньому $T(r, t)$. Припустимо, що перенос теплоти в процесі гідратоутворення відбувається внаслідок теплопровідності.

Спрощену фізико-математичну модель процесу утворення газогідратів на поверхні розділу фаз «газ+рідина» → гідрат можна записати на основі диференціального рівняння теплопровідності, а умову на границі фазових переходів із умови балансу теплоти.

$$\frac{\partial T_1(r, t)}{\partial t} = a_1 \left(\frac{\partial^2 T_1(r, t)}{\partial r^2} \right), \quad 0 < r < \xi(t), t > 0; \quad (1)$$

$$\frac{\partial T_2(r, t)}{\partial t} = a_2 \left(\frac{\partial^2 T_2(r, t)}{\partial r^2} \right), \quad \xi(t) < r < R, t > 0; \quad (2)$$

$$\begin{cases} T(\xi(t), t) = T_{ф.п.} \\ \lambda_1 \frac{\partial T_1(\xi(t), t)}{\partial r} - \lambda_2 \frac{\partial T_2(\xi(t), t)}{\partial r} = \rho_1 L_{ф.п.} \frac{d\xi}{dt} \end{cases}, \quad (3)$$

де λ_1, λ_2 – коефіцієнти теплопровідності води та газогідрату, Вт/(м·К);

$T_{ф.п.}$ – температура фазового перетворення, К;

a_1, a_2 – коефіцієнти температуропровідності води та газогідрату, м²/с;

$L_{ф.п.}$ – питома теплота утворення газогідрату, Дж/кг;

$R(t)$ – радіус газогідрату метану, який змінюється з часом t ;

$\xi(t)$ – радіус фронту утворення газогідрату метану.

Для розв'язку крайової задачі (1)-(3) використовуємо метод кінцевих різниць. Координати рухомої границі фазового переходу визначаються методом уловлювання фронту у вузол просторової сітки. Для цього вводимо рівномірну просто-

рову сітку і нерівномірну часову сітку. Крок за часом вибирається так, щоб за цей часовий діапазон границя фазового переходу зміщувалась на один крок просторової сітки.

$$\begin{cases} x_j = (i-1) * h, i = 1...N \\ x_j = 0...x_n = R \\ h = \frac{R}{N-1} \end{cases}, \quad (4)$$

$$\begin{cases} t_{n+1} = t_n + \tau_{n+1}, n = 0, 1...M-1 \\ t_0 = 0...x_n = t_k \\ t_{n+1} \geq 0 \end{cases}, \quad (5)$$

де τ_{n+1} – крок за часом, $n = 0, 1...M-1$

В результаті апроксимації часних похідних з відповідними кінцевими різницями, отримаємо рівняння (6)-(9). Отримана система рівнянь розв'язується методом прогонки.

$$\begin{cases} \frac{T_{1,j}^{n+1} - T_{1,j}^n}{\tau_{n+1}} = a_1 \frac{T_{1,j}^{n+1} - T_{1,j}^n + T_{1,i-1}^{n+1}}{h^2}, i = 2...i^* - 1 \\ T_1|_{i=1} = T_n \\ T_1|_{i=i^*} = T_h \end{cases}, \quad (6)$$

де $i = i^*$ – границя фазового переходу

$$\begin{cases} \frac{T_{2,j}^{n+1} - T_{2,j}^n}{\tau_{n+1}} = a_2 \frac{T_{2,i+1}^{n+1} - T_{2,j}^{n+1} + T_{2,i-1}^{n+1}}{h^2}, i = i^* + 1...N - 1 \\ T_2|_{i=1} = T_h \\ T_2|_{i=N} = T_0 \end{cases}, \quad (7)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T_{1,i^*} - T_{1,i^*-1}}{h} - \lambda_2 \frac{\partial T_{2,i^*+1} - T_{2,i^*}}{h} = \rho_1 L_{\phi.n} \frac{h}{\tau_{n+1}}, \quad (8)$$

$$\tau_{n+1} = \frac{L_{\phi.n} \rho h^2}{\lambda_1 (T_h - T_{i^*-1}) - \lambda_2 (T_{i^*+1} - T_h)}. \quad (9)$$

Для розрахунку температурного поля в шарі газогідратів і часу, за який утворюються газогідрати (тобто товщини шару гідратів), теплофізичні властивості газогідрату метану взяті за даними [1-5]:

$\lambda_1 = 0,60$ – коефіцієнт теплопровідності води на поверхні розділу фаз, Вт/м·К;

$\rho_1 = 1000$ – густина води, кг/м³;

$\lambda_{2h} = 0,55$ – коефіцієнт теплопровідності газогідрату метану, Вт/м·К;

$\rho_{2h} = 910$ – густина газогідрату метану, кг/м³;

$L_{\phi.n} = 464$ – теплота утворення газогідрату метану, кДж/кг;

$\Delta T = 268$ – різниця між рівноважною температурою гідратоутворення і температурою водогідратної суміші, К;

$p = 75$ – тиск в системі, бар;

$R = 8,314$ – універсальна газова стала, кДж/моль·К.

$T_h = 288$ – температура утворення газогідрату метану, К;

$R = 120$ – розмір кристалогідратів метану, мкм;

$R(t)$ – радіус газогідрату метану, який змінюється з часом t ;

$\xi(t)$ – радіус фронту утворення газогідрату метану.

На рис. 2 наведено графік залежності $r = \xi(t)$ при утворенні газогідрату метану в циліндричній ємності.

На рис. 3 наведено результати розрахунку розподілу температури в гідратоутворюючому шарі та газогідрату метану на основі чисельного рішення.

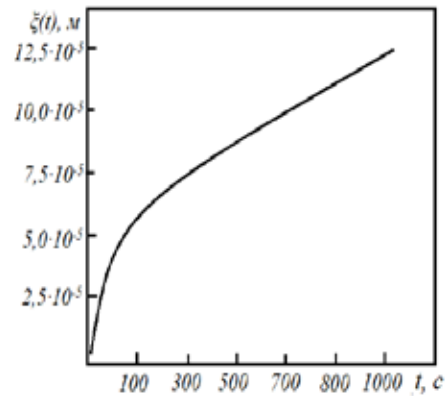


Рис. 2. Графік залежності $r = \xi(t)$ при утворенні шару газогідрату метану в циліндричній ємності

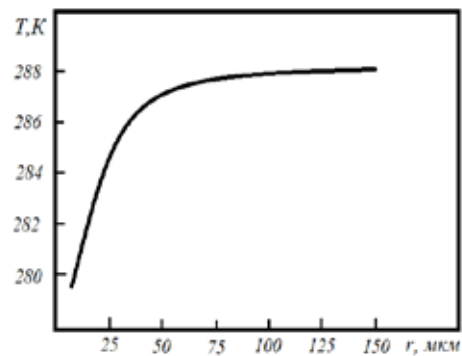


Рис. 3. Розподіл температури в гідратоутворюючому шарі та газогідрату метану на основі чисельного рішення при $T_h = 288$ К; $p_h = 7,5$ МПа

Перевірка адекватності моделі здійснювалась шляхом співставлення результатів розрахунку за рівняннями (6)-(9) з експериментальними даними: $T_h = 288,4$ К; $\tau = (1...20) \times 10^2$ с; $r = 15...130$ мкм, що дозволяє зробити висновок про узгодження розрахункових і експериментальних даних.

Модель утворення газогідрату метану коректно відображає фізичні процеси його утворення. Вона враховує зміну теплофізичних характеристик газогідрату метану, зміну розміру шару газогідратів

метану, теплообмінні процеси на границі утворення газогідрату метану та фазовоперехідні процеси.

Висновки

1. В даній роботі виконано моделювання процесу утворення газових гідратів на поверхні розділу фах «газ+рідина» з використанням методу прогонки. Приведені аналітичні рівняння для визначення товщини шару гідратів $r = \xi(t)$ і температурного поля в шарі гідратів. Аналіз результатів розрахунку за рівняннями (6)-(9) дає

можливість зробити висновок про узгодження розрахункових і експериментальних даних моделі.

2. Визначено розподіл температури в процесі утворення газогідратів. На підставі отриманих результатів можна стверджувати, що вони задовільно узгоджуються з експериментальними даними.

3. Дану методику моделювання процесу гідратоутворення можна використовувати для оцінки термодинамічних параметрів процесів утворення інших газових гідратів.

Список літератури:

1. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М: Химия. 1980. 250 с.
2. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М: Недра. 1974. 208 с.
3. Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М: Недра. 1985. 232 с.
4. Макогон Ю.Ф. Газогидраты, история изучения и перспективы освоения. *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. 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.
7. 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.
8. Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai., P.D., and Bishnoi P.R. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. *Chem Eng Sci*. Vol 42. No 11. 1987. P. 2647–2658.
9. Нефедов П.А., Джеджерова А.А., Истомин В.А., Долгаев С.И, Квон В.Г. Особенности кинетики гидратообразования метана в водных растворах электролитов. *Научно технический сборник. Вести газовой науки*. № 2 (18). 2014. С. 83–89.
10. Шиць Е.Ю., Корякина В.В., Иванова И.К., Семенов М.Е. Исследование кинетики и механизма роста гидратов природного газа в эмульсиях «вода в асфальтосмолопарафиновых отложениях» и «вода в нефти». *Химия в интересах устойчивого развития*. № 26. 2018. С. 298–304.
11. Манаков А.Ю., Пеньков Н.В., Родионова Т.В., Нестеров А.И., Фесенко Е.Е. Кинетика процессов образования и диссоциации газовых гидратов. *Russ.Chem. Rev. Успехи химии*. 2017. № 86 (9) С. 845–869.
12. Guo T.M. Kinetic of methane hydrate formation in pure water and inhibitor containing systems. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2002. V. 10 (3). P. 490–497.
13. Бондаренко В.І., Витязь О.Ю., Зоценко М.Л. Газогідрати. Гідратоутворення та основи розробки газових гідратів. Монографія. Дніпропетровськ. Літограф. 2015. 219 с.
14. Педченко М.М. Гідратоутворення вуглеводневих газів. Монографія. Полтава: ПолтНТУ. 2014. 182 с.
15. Vysniauskas A., Bichnoi P.R. A Kinetic Study of Methane Hydrate Formatio. 1Y Canadian Permalrast Conference. Calgary. 1981. p. 299–304.
16. Vysniauskas A.A., Bichnoi P.R. Kinetic study of methane hydrate formation. *Chem. Eng. Sci*. 1983. Vol. 38. P. 1061–1072.
17. 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. <https://doi.org/10.15673/ret.v57i1.1978>.
18. Босий М.В., Клименко В.В. Транспортування природного газу в газогідратному стані. Розвиток транспорту. ОНМУ. 2022. С. 129–142.
19. 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.
20. 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 акумулятора. *Центральноукраїнський науковий вісник. Технічні науки*, вип. 4 (35). 2021. С. 198–207. [http://mariea.kntu.kr.ua/pdf/4\(35\)/26.pdf](http://mariea.kntu.kr.ua/pdf/4(35)/26.pdf)
21. Клименко В.В., Босий М.В., Телюта Р.В. Патент на корисну модель Україна, № 151033 МПК F04B41/00, F25B1/00. Компресорна установка заправки стиснутим газом автомобільного транспорту. u202107813; заявл. 30.12.2021; опубл. 26.05.2022, бюл. № 21/2022.

22. Босий М.В., Клименко В.В., Телюта Р.В. Патент на корисну модель. Україна №151334 МПК F04B41/00 F25BJ1/00. Спосіб заправки стиснутим природним газом автомобільного транспорту. u202107814; заяв. 30.12.202; опубл. 07.07.2022, бюл. № 27/2022.

23. Босий М.В. Аналіз енерговитрат стискування природного газу в автомобільній газонаповнювальній компресорній станції з газогідратним акумулятором. *Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія «Механізація та автоматизація виробничих процесів»*, випуск 1 (47), 2022. С. 3–9.

24. Босий М.В. Спрощена модель дослідження температурного поля гідратоутворюючого шару газогідрату метану. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. Том 33 (72) № 5 2022. С. 204–209.

Bosyi M.V. A SIMPLIFIED PHYSICAL AND MATHEMATICAL MODEL OF RESEARCHING THE PROCESS OF GAS HYDRATE FORMATION ON THE SURFACE OF THE GAS-WATER PHASE INTERPRETATION

Most countries, including Japan, South Korea, India, China, Australia, the USA, Canada, Germany, France, Norway, as well as Ukraine, are interested in researching gas hydrates for the development of gas hydrate technologies in most industries. Currently, the study of the processes of formation and floating of methane gas hydrates during compression of natural gas, especially methane, in heat-technology systems and installations is relevant. The article proposes a simplified physico-mathematical model that describes the process of formation of gas hydrates at the interface of "gas+liquid" phases. In the study of gas hydrates, most of the data on the physical processes of the formation of methane gas hydrate during compression of natural gas, especially methane, in heat-technology systems and installations that use gas hydrate technology are missing. A feature of this model is the variable size of the area in which the process of formation of methane gas hydrate at the interface of the "gas+liquid" phases is investigated. Studying the process of formation of methane gas hydrate on the interface of "gas+liquid" phases over time in a cylindrical container is the main goal of the work. Analytical solutions of this model for an arbitrary region of gas hydrate formation and different temperature regimes at the boundary of the "gas+liquid" phases must be clarified. And the development of a simplified physico-mathematical model of the methane gas hydrate formation process is an urgent scientific problem. The proposed model, although with assumptions, describes quite well the process of formation of methane gas hydrate at the interface of "gas+liquid" phases in a cylindrical container. Analytical equations are given for determining the thickness of the formed layer of gas hydrates and the temperature field in the layer and solid body of gas hydrates. With the help of mathematical modeling using the Fourier differential equation and the running method, calculated data on the thickness of the layer of methane gas hydrates in the conditions of phase transition processes at the interface of the "gas + liquid" phases and the temperature distribution in this layer of gas hydrates were obtained.

Key words: methane gas hydrate, modeling, hydrate formation process, hydrate-forming suspension, phase transformation temperature, specific heat of hydrate formation.