

УДК 532.546:536.421

Моделирование процесса разложения одиной частицы газового гидрата в воде за фронтом ударной волны*

С.Д. Слепцов, **В.Е. Донцов**

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: sleptsov@itp.nsc.ru

Предложена математическая модель разложения частицы газового гидрата сферической формы в воде за одномерной волной ступенчатого профиля (волна разрежения). Исследован вклад внешнего и внутреннего потока тепла в частице на процесс разложения гидрата. Исследовано влияние размера частицы газового гидрата, скачка давления и температуры в жидкости на процесс разложения газогидрата.

Ключевые слова: фазовый переход, ударная волна, газовый гидрат, метан.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается большой интерес к задачам исследования эффективных способов получения и разложения газовых гидратов, что связано с перспективой применения результатов фундаментальных исследований в прикладных задачах.

Существует большое количество экспериментальных и теоретических работ. В работах [1–3] и некоторых других монографиях описаны свойства газовых гидратов, основные условия и закономерности их образования и разложения, представлены механизмы образования газовых гидратов и типы их кристаллизации. Большое внимание уделено физико-химическим методам изучения как искусственно полученных, так и природных газовых гидратов.

Существуют различные методы интенсификации процесса гидратообразования газов: интенсивное перемешивание воды, насыщенной растворенным в ней газом; мелкодисперсное распыливание струи воды, насыщенной газом, в атмосфере газа; вибрационное и ультразвуковое воздействие на двухфазные системы и т. д. [4–16]. Основным недостатком предложенных методов является низкая скорость образования газогидратов и, как следствие, низкая производительность установок, построенных на основе этих методов.

Большое внимание исследователей было уделено проблеме разложения газовых гидратов, как правило, при построении теоретических моделей. Проведение экспериментов затруднено получением образцов газовых гидратов. В работах

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-08-00199а).

[17–21] выполнено исследование (линейное аналитическое решение и численный расчет) разложения газовых гидратов при тепловом и депрессионном воздействии на пористую среду, содержащую газовый гидрат. Показано, что разложение газовых гидратов может происходить на поверхности фазовых переходов, но возможно и существование зон объемного разложения. Показано, что для высокопроницаемых пористых сред конвективный отток тепла из пористой среды к ее границе приводит к неэффективности нагрева границы пористой среды. Таким образом, целью настоящей работы является исследование методами математического моделирования разложения гидрата метана и пути интенсификации процесса.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Математическая постановка задачи: одиночная сферическая частица гидрата метана находится в трубе с водой с температурой жидкости $T_{\text{лиq}}$ и начальным давлением p_1 (рис. 1). При решении задачи были приняты следующие допущения:

1. Газ не дегазирует из жидкости в объем и не уменьшает начальную температуру жидкости;
2. Газ, выделяющийся на границе раздела фаз, не влияет на теплоотдачу, уносится относительным потоком жидкости;
3. Вода, выделившаяся из гидрата, имеет температуру поверхности и не влияет на теплообмен;
4. Гидрат представляет собой твердую структуру, конвекция внутри частицы отсутствует.

На входе трубы подается давление ступенчатого профиля $\Delta p = p_1 - p_2$, где p_2 — давление за фронтом ударной волны. Ударная волна проходит через трубу, при этом за фронтом волны частица принимает скорость U_h [22]:

$$U_h(t) = U_1 \left[1 - \left(1 - \frac{3\rho_{\text{лиq}}}{\rho_{\text{лиq}} + 2\rho_h} \right) \exp\left(-\frac{9}{2} \frac{\mu}{R(t)^2 \rho_h} t \right) \right]. \quad (1)$$

Здесь $U_1 = \Delta p / \rho_{\text{лиq}} c$ — скорость воды за фронтом ударной волны, $\rho_{\text{лиq}, h}$ — плотность воды и гидрата соответственно, c — скорость звука в воде, μ — динамическая вязкость воды, $R(t)$ — радиус гидрата, меняющийся со временем t .

Уравнение энергии для сферической частицы имеет вид

$$\partial T(r(t), t) / \partial t = a_h \left(\partial^2 T(r(t), t) / \partial r^2 + (2/r) (\partial T(r(t), t) / \partial r) \right), \quad (2)$$

где $T(r(t), t)$ — температура гидрата, $r(t)$ — текущее значение радиуса сферической частицы, $a_h = \lambda_h / \rho_h c_p$ — температуропроводность, λ_h — теплопроводность, c_p — теплоемкость гидрата.

Граничные условия уравнения (2):

$$\left. \begin{aligned} T(r, 0) &= T_0 \\ \partial T(0, t) / \partial r &= 0 \\ T(R(t), t) &= T_{ph}(p_2) \end{aligned} \right\}, \quad (3)$$

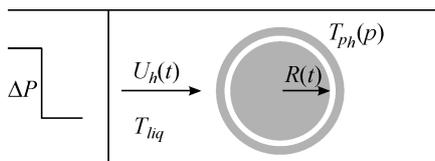


Рис. 1. Расчетная схема задачи.

где $T_{ph}(p_2)$ — температура фазового перехода, зависит от давления следующим соотношением [1]:

$$T_{ph}(p_2) = B/A - \ln(p_2), \quad (4)$$

где $A = 29,112$ и $B = 7694,3$ — являются эмпирическими коэффициентами.

На межфазной границе уравнения (2)–(3) дополняются условием Стефана:

$$\rho_h \cdot l_h \frac{\partial r}{\partial t} = \alpha (T_{ph}(p_2) - T_{liq}) + \lambda_h \frac{\partial T(R(t), t)}{\partial r}, \quad (5)$$

где l_h — скрытая теплота фазового перехода, α — коэффициент теплоотдачи.

Уравнение (2) легко сводится к плоскому случаю при помощи простой подстановки $\Phi(r, t) = rT(r, t)$ [23].

При преобразовании уравнения (1) в безразмерный вид воспользуемся следующими параметрами: $s(\eta) = R(t)/R_0$, $\eta = a_h/R_0^2 t$, $\theta(\xi, \eta) = T(r, t)/T_0$,

$$\frac{U_h(\eta)}{U_1} = 1 + 0,064 \cdot \exp\left(-\frac{9}{2} \frac{\mu}{a_h \cdot \rho_h} \frac{\eta}{s(\eta)^2}\right). \quad (6)$$

Преобразование краевой задачи (2)–(4) к безразмерному виду связано с привлечением безразмерной переменной $\xi = r/R(t)$, впервые использованной в работе [24]. Такая переменная позволяет фиксировать положение фронта фазового перехода, а координата меняется в границах $0 \leq \xi \leq 1$ (метод выпрямления фронта). Система уравнений (2)–(4) преобразуется к следующей рассматриваемой краевой задаче:

$$\frac{\partial \theta(\xi, \eta)}{\partial \eta} = \frac{1}{s^2} \frac{\partial^2 \theta(\xi, \eta)}{\partial \xi^2} + \frac{\xi \cdot \dot{s}}{s} \frac{\partial \theta(\xi, \eta)}{\partial \xi}, \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} \theta(\xi, 0) &= 1 \\ \frac{\partial \theta(0, \eta)}{\partial \xi} &= 0 \\ \theta(1, \eta) &= \theta_{ph} \end{aligned} \right\}, \quad (8)$$

$$\dot{s} = \text{St} \left(\text{Nu} \frac{\lambda_{liq}}{\lambda_h} (\theta_{ph} - \theta_{liq}) + \frac{1}{s} \frac{\partial \theta(1, \eta)}{\partial \xi} \right), \quad (9)$$

где $\text{St} = c_p T_0 / l_h$ — число Стефана, $\text{Nu} = \alpha R(t) / \lambda_{liq} = \sqrt{(2/\pi) \text{Pe}} + 1$ — число Нуссельта [25], $\text{Pe} = U_h R(t) / a_h = U_h R_0 s(\eta) / a_h$ — число Пекле.

Решения краевой задачи сводятся к определению температуры $\theta(\xi, \eta)$ в области $G = \{0 \leq \xi \leq 1, 0 \leq \eta \leq \eta_1\}$, представляющей собой плоский слой твердой фазы. Положение фронта фазового перехода $s(\eta)$ меняется от 1 до 0. Краевая задача (6)–(9) решается конечно-разностным методом, нелинейная система неявных разностных уравнений — методом прогонки и итераций.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе численного моделирования определялись скорость движения гидрата за фронтом ударной волны, плотности конвективных и кондуктивных потоков и перемещение фронта со временем. Теплофизические свойства гидрата метана: температура воды $T_{\text{иd}} = 278$ К, начальная температура гидрата $T_0 = 273$ К, температура фазового перехода $T_{ph}(3) = 274,67$ К [3], теплопроводность гидрата $\lambda_h = 0,553$ Вт/(м²·К), плотность гидрата $\rho_h = 910$ кг/м³, скрытая теплота фазового перехода $l_h = 443$ кДж/кг. При решении задачи меняли значения начальных радиусов частицы $R_0 \in [10^{-4}, 5 \cdot 10^{-4}, 10^{-3}]$ м и разность давлений $\Delta p \in [5, 10, 20]$ МПа, также моделировали ситуацию со свободной частицей и неподвижной.

Уравнение (6), определяющее безразмерное значение скорости движения гидрата в воде за ударным фронтом, не зависит от начального радиуса частицы. В начальный момент времени $U_h(0)/U_1$ имеет максимальное значение $U_h(0)/U_1 = 1,06$, в последующем быстро падает до значения скорости воды в зоне разрежения U_1 . В зависимости от положения фронта профиль безразмерной скорости отличается незначительно: при $s = 1$ около положения $U_h(0)/U_1 \approx 1$ резкое падение скорости сменяется на плавное. В дальнейшем, по мере продвижения фронта, профиль безразмерной скорости имеет ступенчатый характер и со временем не меняется (рис. 2). Данное обстоятельство позволяет пренебречь скоростью гидрата относительно воды, если время протекания процесса больше 1 секунды.

Характерное время процесса сильно зависит от начальных радиусов. Чем меньше начальный радиус и больше перепад давления, тем быстрее протекают процессы. На рис. 3 представлены графики зависимости плотностей тепловых потоков и динамика фронта раздела фаз со временем в случае, когда частица гидрата увлекается за фронтом ударной волны. В начальный момент (см. рис. 3, а) конвекция (сплошная линия, рассчитана по формуле для Nu) существенно больше теплопро-

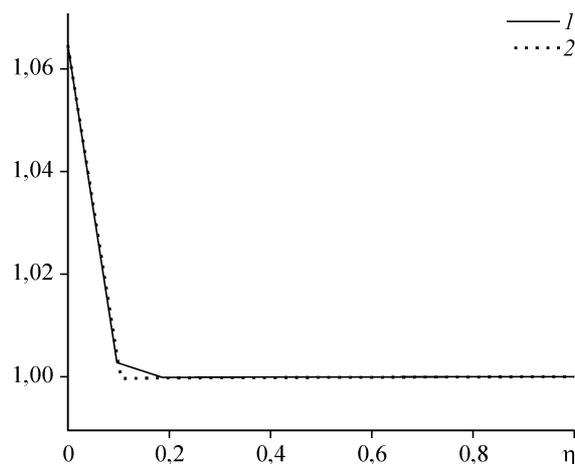


Рис. 2. Скорость гидрата за фронтом ударной волны.

1 — $U_h(\eta)/U_1$, 2 — $U_h(0,5, \eta)/U_1$.

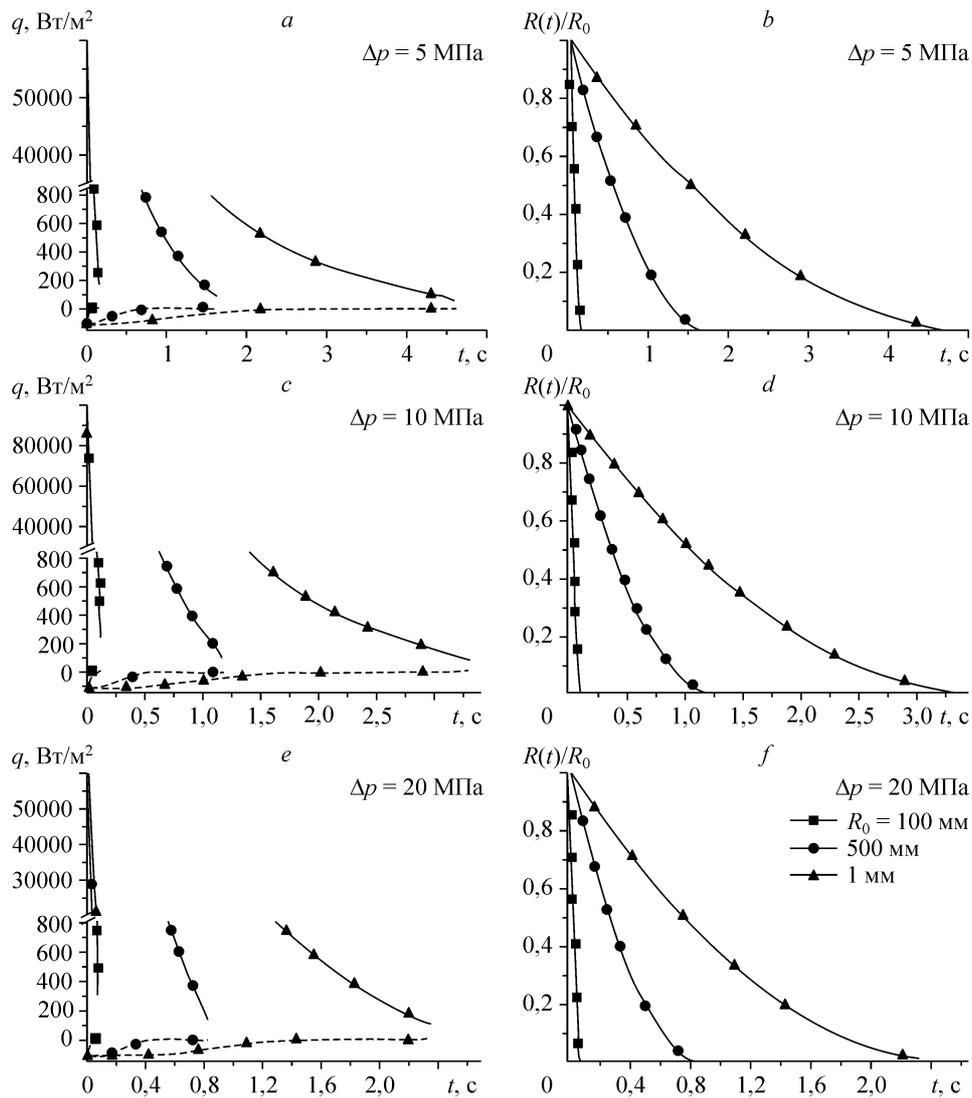


Рис. 3. Динамика плотности потоков теплопроводностью и конвекцией (а, с, е) и фронта раздела фаз (b, d, f) при разных значениях перепадов давления и начального радиуса гидрата метана с учетом скорости частицы за волной разрежения.

водности, но быстро падает в конце процесса. При малых начальных радиусах частицы падение почти линейное, рост теплопроводности мгновенный. При больших радиусах частицы падение конвекции к концу процесса замедляется, при $R_0 = 1$ мм асимптотически приближается к нулевому потоку. Теплообмен теплопроводностью растет медленно, мало меняясь с середины процесса. Динамика фронта раздела фаз (см. рис. 3, b) монотонно убывает со временем и сильно зависит от размера частицы. С увеличением перепада давления (см. рис. 3, c-d) процесс разложения протекает более динамично, при $\Delta p = 20$ МПа время сокращается почти в 2 раза.

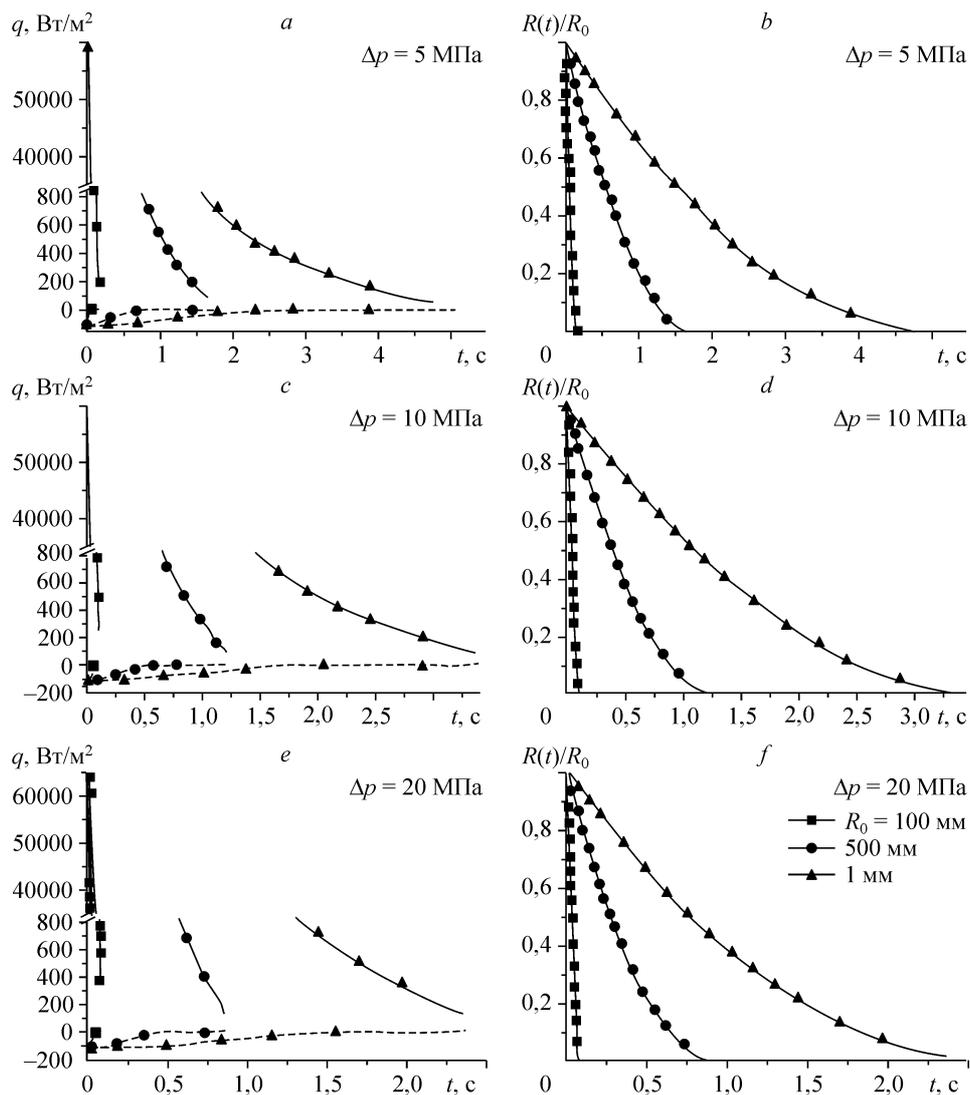


Рис. 4. Динамика плотности потоков теплопроводностью и конвекцией (а, с, е) и фронта раздела фаз (b, d, f) при разных значениях перепадов давления и начального радиуса гидрата метана в неподвижном состоянии.

На рис. 4 представлены графики плотностей потоков тепла и фронта раздела фаз со временем в случае неподвижной частицы. Характер линий мало отличается от представленных на рис. 3 и подтверждается уравнением (5). В целом, процесс разложения гидрата менее динамичен, разница составляет доли секунд.

ВЫВОДЫ

Показано, что внешний, конвективный, теплообмен вносит больший вклад в суммарный теплообмен, чем внутренний, кондуктивный. Высокая скорость процесса разложения одиночного гидрата в рассматриваемых условиях позволяет создать эффективный способ переработки метана. Представленная в работе математическая модель описывает предельный процесс разложения газогидратов, полученные данные позволяют в будущем решать задачи в рамках более совершенной модели процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Макогон Ю.Ф.** Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра. 1985. 232 с.
2. **Makogon Y.F.** Hydrates of Hydrocarbons. Tulsa, Oklahoma. Pennwell publishing company. 1997. 477 p.
3. **Истомин В.А., Якушев В.С.** Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра. 1992. 236 с.
4. **Ohmura R., Kashiwazaki S., Shiota S., Tsuji H., Mori Y.** Structure-1 and structure-2 hydrate formation using water spraying // Proc. 4 Inter. Conf. on Gas Hydrates, Yakohama. 2002. P. 1049–1054.
5. **Miyata K., Okui T., Hirayama H., Ihara M., Yohikawa K., Nagayasu H., Iwasaki S., Kimura T., Kawasaki T., Kikuchi K., Terasaki D.** A challenge to high-rate industrial production of methane hydrate // Proc. 4 Inter. Conf. on Gas Hydrates, Yakohama. 2002. P. 1031–1035.
6. **Yakushev V.** Production of dense (low- porous) natural gas hydrate samples // Proc. 4 Inter. Conf. on Gas Hydrates, Yakohama. 2002. P. 1026–1030.
7. **Handa N., Oshumi T.** Direct ocean disposal of carbon dioxide // Terrapub, Tokyo. 1995. 267 p.
8. **Anderson V., Woodhouse S., Fr. O., Graff, J.S. Gudmundson.** Hydrates for deep ocean storage of CO₂ // Proc. 5 Inter. conf. on gas hydrates, Trondheim. 2005. P. 1135–1139.
9. **Tanaka S., Maruyama F., Takano O., Uchida K., Oya N.** Experimental study on CO₂ storage and sequestration in form of hydrate pellets // 5 Inter. conf. on gas hydrates, Trondheim. 2005. P. 1314–1319.
10. **Tanaka S., Takano O., Uchida K., Emi H., Kohara M., Yamamoto Y., Kawamura T., Ohtake M., Takeya S., Ji-Ho J. Yoon.** Gas hydrate formation technology using low- temperature and low-pressure conditions. Part 2- study on application to CO₂ separation with a bench plant // 5 Inter. Conf. on Gas Hydrates, Trondheim. 2005. P. 1332–1339.
11. **Ota M., Seko M., Endou H.** Gas separation process of carbon dioxide from mixed gases by hydrate production // 5 Inter. Conf. on Gas Hydrates, Trondheim. 2005. P. 1340–1343.
12. **Патент РФ № 2198285, C2, МПК7 E21 В 43/01.** Оpubл. 10.02.2003. Бюлл. № 4.
13. **Патент РФ № 2200727, C2, МПК7 C07 С 5/02.** Оpubл. 20.03.2003. Бюлл. № 8.
14. **Патент РФ № 2045718, F25D3/12, 1992.** Оpubл. 10.10.1995. Бюлл. № 28.
15. **Патент GB № 2347938 А, C 07 C7/152, 2000.** Бюлл. № 0006039 2.
16. **Tajima H., Yamasaki A., Kiyono F., Nagata T., Masuyama T.** Continuous gas hydrate formation process by static mixing of fluids // 5 Inter. Conf. on Gas Hydrates, Trondheim. 2005. P. 75–80.
17. **Нигматулин Р.И., Шагапов В.Ш., Сыртланов В.Р.** Автомодельная задача о разложении газогидратов в пористой среде при депрессии и нагреве // ПМТФ. 1998. Т. 39, № 2. С. 111–118.
18. **Сыртланов В.Р., Шагапов В.Ш.** Диссоциация гидратов в пористой среде при депрессионном воздействии // ПМТФ. 1995. Т. 36, № 4. С. 120–130.
19. **Бондарев Э.А., Максимов А.М., Цыпкин Г.Г.** К математическому моделированию диссоциации газовых гидратов // ДАН. 1989. Т. 308, № 3. С. 575–577.
20. **Цыпкин Г.Г.** О возникновении двух подвижных границ фазовых переходов при диссоциации газовых гидратов в пластах // ДАН. 1992. Т. 323, № 1. С. 52–57.
21. **Васильев В.И., Попов В.В., Цыпкин Г.Г.** Численное исследование разложения газовых гидратов, сосуществующих с газом в природных пластах // Известия РАН. МЖГ. 2006. № 4. С. 127–134.
22. **Нигматулин Р.И.** Динамика многофазных сред. Т. 1. М.: Наука. 1987. 465 с.
23. **Лыков А.В.** Теория теплопроводности. М.: Высшая школа. 1967. 599 с.
24. **Landau H.G.** Heat conduction in a melting solid // Q. Appl. Math. 1950. Vol. 8. P. 81–94.
26. **Накоряков В.Е., Горин А.В.** Тепломассоперенос в двухфазных системах. Новосибирск: Институт теплофизики, 1984. 431 с.

Статья поступила в редакцию 27 января 2010 г.