

УДК 536.46;544.45

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИОННОГО ГОРЕНИЯ МЕТАНА НАД СЛОЕМ ГАЗОВОГО ГИДРАТА ПРИ ЛАМИНАРНОМ ТЕЧЕНИИ ВОЗДУХА

И. Г. Донской<sup>1</sup>, С. Я. Мисюра<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт систем энергетики им. Л. А. Мелентьева СО РАН, 664033 Иркутск, donskey.chem@mail.ru<sup>2</sup>Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск

Содержание метана в газовом гидрате составляет около 12 % (мас.). Теоретическая температура горения такого состава довольно низкая. Однако измерения показывают, что при подходящей организации процесса можно достичь намного большей температуры пламени. Для этого необходимо разделить область диссоциации и область горения (т. е. исключить нагрев воды). С другой стороны, для того чтобы горение было устойчивым, часть теплоты сгорания следует вернуть в область гидрата для поддержания скорости диссоциации на нужном уровне. Устойчивость горения гидрата метана естественным образом определяется соотношением тепловыделения и теплопередачи. В настоящей работе описываются эксперименты по горению метана над слоем диссоциирующего газового гидрата, а также предложена простая математическая модель для оценки устойчивости диффузионного горения. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными позволяет определить концентрацию водяного пара и составить тепловые балансы горения гидрата.

Ключевые слова: газовый гидрат, диффузионное горение, фазовые переходы.

DOI 10.15372/FGV20220406

### ВВЕДЕНИЕ

Гидраты углеводородных газов привлекают внимание своими большими (но при этом весьма рассеянными) запасами [1, 2]. В прогнозах развития топливно-энергетических комплексов мира (и РФ в частности) экономически эффективную технологию добычи природного газа из газовых гидратов предполагается разработать к середине или во второй половине текущего века [3]. Однако уже к настоящему времени реализовано большое число исследовательских проектов по такой добыче (и планируется еще больше). Кроме того, интерес к газовым гидратам обусловлен также возможностью их использования в качестве транспортной формы для природного газа: условия устойчивого существования газовых гидратов намного мягче по сравнению со сжиженным газом. Среди прочих приложений газогидратных технологий можно назвать опреснение воды, очистку газов, захоронение углекислого га-

за и т. д. [4]

На одну молекулу метана в газовом гидрате приходится 5 ÷ 6 молекул воды, поэтому массовая концентрация горючего вещества в гидрате составляет до 12 %. Несложно подсчитать, что высшая теплотворная способность такого состава будет около 6 МДж/кг, а низшая теплотворная способность (с учетом теплоты, необходимой для нагрева и фазовых переходов воды) ничтожна. Можно, однако, снизить энергетические затраты на нагрев и фазовые переходы, если проводить диссоциацию при минимально возможной температуре, собирать образующийся метан и сжигать, используя часть выделяющейся при горении теплоты для поддержания температурного режима гидратной фазы. К менее энергетически эффективным процессам можно отнести диффузионное горение метана над слоем гидрата: газ горит над гидратом, а теплота горения частично возвращается из пламени в слой, способствуя дальнейшему разложению гидрата и выделению метана. Для интенсификации процессов тепло- и массообмена над поверхностью создают вынужденный поток воздуха. Подобные сопряженные задачи часто рассматриваются, например, при исследовании горючих веществ и

Экспериментальные исследования выполнены в рамках государственного задания ИТ СО РАН, расчеты — в рамках государственного задания ИСЭМ СО РАН (проект № FWEU-2021-0005).

© Донской И. Г., Мисюра С. Я., 2022.

топлив [5]. Исследованиям горения газообразных и жидких топлив в пограничных слоях посвящен обзор [6].

Распространение диффузионного пламени метана над слоем гидрата исследовалось ранее в работах [7–9]. В [7] проводили измерения скорости пламени при разных скоростях воздушного потока над слоем порошка. Скорость пламени составила  $2 \div 3$  мм/с; при скоростях воздуха 1.3 м/с и выше не удалось добиться устойчивого зажигания. В статье [8] авторы измеряли скорость распространения пламени при разных режимах диссоциации гидрата: ими были идентифицированы нормальный (интенсивное разложение) и медленный (с существенным влиянием явления самоконсервации) режимы горения. Такие же результаты получены в работе [10] для свободно-конвективного распространения пламени. В работе [9] более детально рассмотрена динамика разложения гидрата при горении в условиях вынужденной конвекции, в том числе отмечаются существенно нестационарные явления, такие как колебания высоты и светимости пламени, что согласуется с данными работ [11, 12]. Данные о влиянии скорости движения воздуха на скорость диссоциации и горения ограничиваются значением 1.45 м/с. Вопрос о предельной скорости воздуха, при которой возможно устойчивое горение метана, представляется интересным как с теоретической, так и с практической точки зрения. Ответ на него во многом определит показатели интенсивности и безопасности процессов получения природного газа из гидратной формы. Скорость диссоциации гидрата и горения метана определяется процессами тепло- и массопереноса на разных масштабах, как внутри одиночной частицы, так и между слоем и движущимся газом [13].

Помимо слоя порошка, объектами исследований становились прессованные сферы [14, 15] и цилиндрическая засыпка [16, 17]. Последний вариант особенно интересен, в том числе и для целей настоящей работы: при горении образующаяся водная пленка стекает, обновляя диссоциирующую поверхность. В работе [16] оценили долю испаряющейся воды порядка 20 %; в [17] на основе анализа экспериментальных данных и сопоставления с результатами численного моделирования массовая доля водяного пара в смеси с метаном определена в количестве 65 %. Несколько других вариантов сжигания рассмотрены в работе [18].

Среди математических моделей высокотемпературных процессов тепло- и массопереноса в гидратсодержащих системах в первую очередь можно выделить квазистационарную модель диффузионного горения сферической частицы (по аналогии с моделью горения капли), предложенную в [19]. В [20] разработана модель распространения пламени по взвеси частиц гидрата в воздухе. В наших работах [21, 22] влияние горения на диссоциацию слоя гидрата сводилось к увеличению среднего теплового потока, подводимого к поверхности частиц. Модель зажигания метана над образцом гидрата в условиях интенсивного нагрева предложена в статье [23]. В работе [24] приведена одномерная модель процессов переноса, химических реакций и фазовых переходов в слое гидрата.

В настоящей работе рассматривается один из механизмов погасания пламени метана над слоем газового гидрата. Для этого выполнены экспериментальные измерения характеристик разложения гидрата метана в условиях вынужденной конвекции. Полученные результаты анализируются на основе простой математической модели, позволяющей оценить тепловую устойчивость диффузионного горения. Обсуждаются вопросы выбора коэффициентов и характерных масштабов для численного моделирования рассматриваемых процессов.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Для изготовления гидрата метана применялся мелкодробленый лед со средним размером частиц  $0.2 \div 0.3$  мм. Порошок льда помещался в реактор высокого давления при положительной температуре. Рабочие параметры реактора для синтеза газового гидрата: температура стенки 274 К, давление  $55 \div 60$  атм. Средний диаметр частиц произведенного гидрата метана равнялся  $0.3 \div 0.4$  мм. Начальная массовая концентрация метана в газовом гидрате соответствовала  $10 \div 12$  %.

Гидрат метана помещался в резервуар с теплоизолированными стенками, который располагался на весах. Образец нагревался в результате теплообмена с внешней средой. Температура внешнего воздуха 20 °С (внешнее давление 1 атм). Начальная температура гидрата –110 °С. Распад газового гидрата реализовывался при превышении температуры равновесия. Скорость диссоциации измерялась гравиметрическим методом с погрешностью

7 ÷ 9 %. Температура поверхности порошка измерялась тепловизором NEC-San Instruments (разрешение 640 × 512 пиксель, волновая область тепловизионной камеры 3 ÷ 5 мкм) с погрешностью 1 ÷ 1.5 °С. Дискретность весов Vibra AJN 4200 SE равна 0.01 г. Температура внутри слоя порошка измерялась термопарами с погрешностью около 1 °С. Подробное описание методики изготовления гидрата метана и схема экспериментальной установки приведены в [11, 12].

Проведенные измерения показали, что горение метана над слоем гидрата становится невозможным при скорости воздуха 1.3 м/с (с погрешностью ≈ 0.3 м/с). Это значение близко к литературным данным [7, 9], где критическая скорость воздуха порядка 1.3 ÷ 1.5 м/с. Различия между экспериментальными данными можно объяснить разным заполнением профиля скорости в пограничном слое: разные расстояния от выхода из аэродинамической трубы до точки поджига соответствуют, вообще говоря, разным гидродинамическим условиям. Естественно, что существенными могут оказаться и другие факторы, в первую очередь связанные с тепло- и массопереносом между слоем порошка и потоком воздуха. Некоторые из этих факторов обсуждаются ниже.

### МОДЕЛЬ ДИССОЦИАЦИИ ЧАСТИЦ ГИДРАТА В СЛОЕ

Диссоциация частиц гидрата в слое порошка в ряде случаев может быть рассмотрена как диссоциация одной «осредненной», репрезентативной частицы (такое приближение использовалось, например, в работах [22, 23]). Естественным развитием является переход к пространственно-неоднородным моделям, например к одномерным [25, 26]. При горении метана высокие тепловые потоки могут создавать значительные градиенты температуры в слое гидратного порошка. Фазовые переходы естественным образом ограничивают перепад температуры между поверхностью и ядром слоя: можно сказать, что вода играет роль теплового буфера. Поэтому в достаточно хорошем приближении можно считать, что температура разлагающихся частиц газового гидрата на поверхности не превышает температуру плавления льда.

Уравнения неразрывности, импульса и энергии газа пока не будем рассматривать:

считаем, что движение газа не вносит существенных возмущений в температурное поле слоя порошка. Таким образом, рассмотрим задачу теплопроводности по высоте порошка со стоком теплоты:

$$\frac{\partial T^s}{\partial t} = \lambda^s \frac{\partial^2 T^s}{\partial z^2} - Q^d (1 - \Pi) \rho^H \frac{\partial Y}{\partial t}. \quad (1)$$

Здесь  $T^s$  — температура порошка,  $t$  — время,  $z$  — пространственная координата (высота слоя порошка),  $\lambda$  — теплопроводность,  $Q^d$  — удельный тепловой эффект диссоциации,  $\rho^H$  — плотность гидрата,  $\Pi$  — порозность засыпки,  $Y$  — доля неразложившегося гидрата. Величина  $Y$  определяется из решения кинетического уравнения, предложенного нами в [26]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y}{\partial t} = \\ = - \frac{6k^d}{B\rho^H d_0} \exp\left(-\frac{E^d}{R_g T^s}\right) Y^{2/3} (p^{eq} - p^f), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $B$  — массовая доля метана в гидрате,  $d_0$  — средний диаметр частиц гидрата в порошке,  $k^d$  и  $E^d$  — соответственно предэкспоненциальный множитель и энергия активации реакции диссоциации,  $p^{eq}$  и  $p^f$  — соответственно равновесное давление метана над гидратом и текущее давление метана над гидратом на фронте диссоциации. Уравнение (2) повторяет по форме кинетическое уравнение Кима — Бишного [27]: оно описывает разложение сферической частицы гидрата с четко выделенной границей между областями. Особенностью нашей модели является приближение для давления на фронте диссоциации  $p^f$ , которое позволяет учесть явление самоконсервации газового гидрата. Как показано в работах [25, 26], с использованием приближения квазистационарности давление  $p^f$  можно записать в виде

$$p^f = \sqrt{\frac{\gamma^2}{4} + \gamma p^{eq} + (p^0)^2} - \frac{\gamma}{2}, \quad (3)$$

где  $p^0$  — давление газа снаружи,  $\gamma$  — отношение скоростей диссоциации и фильтрации газа через ледяную корку:

$$\begin{aligned} \gamma = \\ = \frac{d_0 \mu R_g T^s k^d}{k^f M_r} \exp\left(-\frac{E^d}{R_g T^s}\right) (Y^{1/3} - Y^{2/3}). \end{aligned} \quad (4)$$

В выражении (4) появляются фильтрационные характеристики корки льда, которая образуется на поверхности и распространяется вглубь частицы в течение диссоциации. Это динамическая вязкость метана  $\mu$  и коэффициент фильтрационного сопротивления  $k^f$ , который учитывает пористую структуру льда (в работе [28] был введен подобный коэффициент, учитывающий пористую диффузию). Величина  $M_r$  — молекулярная масса метана. Чем больше значение  $\gamma$ , тем ближе давление на фронте диссоциации к равновесному значению, тем медленнее происходит диссоциация. Значения кинетических коэффициентов диссоциации гидрата метана и фильтрационного сопротивления ледяной корки получены нами ранее в работах [29, 30].

Помимо кинетики диссоциации, необходимо также выбрать подходящую аппроксимацию для теплопроводности. Порошок гидрата при горении метана над ним представляет собой сложную смесь гидрата, льда и жидкой воды; в газовой фазе находятся метан, воздух и водяной пар. Даже однородная засыпка частиц при термическом воздействии со временем меняет фракционный состав: частицы слипаются при пересыпании и разравнивании, возможно образование неоднородностей засыпки (которые, помимо прочего, могут вызывать наблюдаемые неоднородности горения засыпок [9, 11]). В расчетах мы использовали формулу для теплопроводности в шаровой засыпке, рекомендованную в работе [31]:

$$\lambda^s = \lambda^g \Pi + \lambda^p (1 - \Pi) \left( \beta \frac{\lambda^p}{\lambda^g} + \frac{2}{3} \right)^{-1}. \quad (5)$$

Здесь  $\lambda^g$  — теплопроводность газа (метана),  $\lambda^p$  — теплопроводность частиц, коэффициент  $\beta$  учитывает контакты между частицами:

$$\beta = \frac{0.5[(\kappa - 1)/\kappa]^2 \sin^2 \theta}{\ln(\kappa - (\kappa - 1) \cos \theta) - [(\kappa - 1)/\kappa](1 - \cos \theta)} - \frac{2}{3\kappa}, \quad (6)$$

где  $\kappa$  — отношение теплопроводностей частиц и газа,  $\theta$  — средний угол касания частиц (центральный угол, приходящийся на одну точку контакта шаров [31]). Теплопроводность частиц порошка определяется долей разложившегося метана:

$$\lambda^p = \lambda^H Y + \lambda^I (1 - Y), \quad (7)$$

где  $\lambda^H$  — теплопроводность гидрата,  $\lambda^I$  — теплопроводность льда.

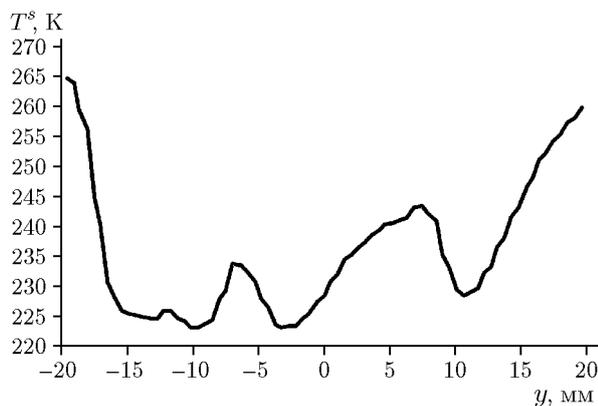
Значения всех параметров, необходимых для расчетов, приведены в таблице. Величина предэкспоненциального множителя  $k^d$  подбиралась для согласования с экспериментом, поскольку его измерение сопряжено с самыми большими неопределенностями [30]. На сегодняшний день практически нет работ, в которых одновременно бы сравнивались расчетные данные с экспериментальными по изменению температуры и массы порошка во времени при неизотермических условиях (изменение температуры газового гидрата в интервале от  $-90$  °С до 0). Для данного расчета необходимо решить уравнения теплопроводности в слое порошка (в трехмерной постановке) и диссоциации каждой отдельной сферической частицы. Движение фронта диссоциации реализуется для каждой частицы и для всего слоя. При этом скорость диссоциации (в указанном температурном диапазоне) изменяется на пять порядков при переходе в область аномальной самоконсервации, что чрезвычайно усложняет моделирование. Из-за неравномерного прогрева порошка имеются области с крайне различающимися скоростями диссоциации в слое газового гидрата. Разброс температур на поверхности порошка превышает 30 К (рис. 1, тепловизионные измерения).

Вычисления проводились с использованием неявной схемы с расщеплением по физическим процессам на равномерной сетке. Изменением пористости, обусловленным проседанием, слипанием, плавлением, пренебрегали. Результаты расчетов для засыпки с высотой слоя порошка 3 и 7.5 мм показаны на рис. 2 и 3. Перепад температуры по высоте слоя в этом случае небольшой, поэтому основное влияние на кинетику диссоциации оказывает теплообмен между слоем порошка и внешней средой. Измеренная масса существенно отличается от расчетной на этапе прогрева, это связано, по нашему мнению, с граничными условиями на границах резервуара. В эксперименте порошок быстрее прогревается по краям, поэтому возможен более быстрый переход к разложению и самоконсервации вблизи стенок. Одномерная модель, естественно, нечувствительна к этим эффектам.

При редукации модели от трехмерной постановки к одномерной кинетический коэффициент

Коэффициенты, входящие в уравнения (1)–(7), (11)

Параметр	Значение
Тепловой эффект диссоциации гидрата $Q^d$ , кДж/кг	–146
Порозность $\Pi$	0.5
Плотность гидрата $\rho^H$ , кг/м <sup>3</sup>	910
Массовая доля метана в гидрате $B$	0.12
Средний размер частиц $d_0$ , мм	0.25
Предэкспоненциальный множитель для диссоциации гидрата $k^d$ , кг/Па/(м <sup>2</sup> ·с)	$1.9 \cdot 10^{-5}$
Энергия активации диссоциации $E^d$ , кДж/моль	34
Универсальная газовая постоянная $R_g$ , Дж/(моль·К)	8.314
Молекулярная масса метана $M_r$ , кг/моль	0.016
Динамическая вязкость метана $\mu$ , Па·с	$7.55 \cdot 10^{-6}$
Теплопроводность гидрата $\lambda^H$ , Вт/(м·К)	0.5
Теплопроводность льда $\lambda^I$ , Вт/(м·К)	2.2
Теплопроводность газа $\lambda^g$ , Вт/(м·К)	0.026
Предэкспоненциальный множитель реакции горения $k^c$ , моль <sup>1–<math>m</math></sup> ·м <sup>3<math>m</math></sup> ·с <sup>–1</sup>	$8.83 \cdot 10^6$
Энергия активации реакции горения $E^c$ , кДж/моль	121
Порядок реакции по топливу $m_1$	1
Порядок реакции по окислителю $m_2$	0.69

Рис. 1. Изменение температуры на поверхности слоя порошка (данные тепловизионных измерений,  $y$  — расстояние от центра)

коэффициент  $k^d$  вбирает неопределенность, связанную с неоднородностью температуры и скорости распада во всем объеме порошка. Удовлетворительное согласие результатов эксперимента с расчетом (см. рис. 2, 3) по изменению температуры и массы порошка во времени свидетельствует об успешности такого упрощенного подхода. При других условиях эффективная кон-

станта  $k^d$  может существенно отличаться. Например, для изотермической диссоциации целесообразно применять значение  $k^d$  из работы [30].

### УПРОЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ТЕПЛОВОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДИФфуЗИОННОГО ГОРЕНИЯ МЕТАНОПАРОВЫХ СМЕСЕЙ

В основе нашего анализа лежит модель, предложенная в работе [32]: плоскому диффузионному пламени ставится в соответствие некоторый реактор идеального перемешивания таким образом, чтобы условия устойчивого горения в обоих случаях совпадали. Для того чтобы сделать такое соответствие правомерным, необходимо учесть особенности диффузионного пламени: в реакторе идеального перемешивания сгорает стехиометрическая смесь; теплоотвод происходит через кондуктивный и лучистый отток тепла из высокотемпературной зоны. Если известен расход горючего газа, можно записать уравнения баланса массы и энергии в следующем виде:

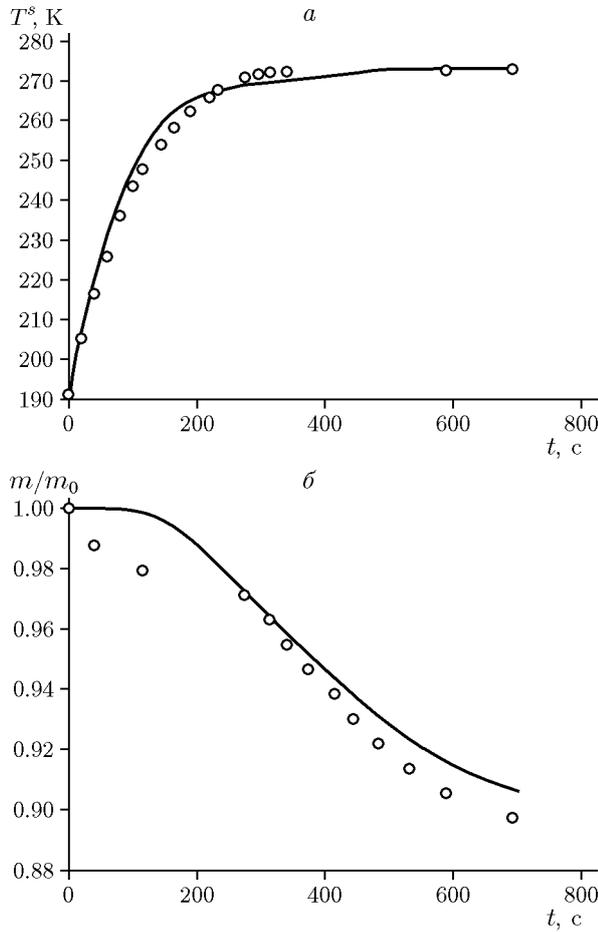


Рис. 2. Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (линии) данных по температуре (а) и изменению массы порошка (б) при диссоциации слоя гидрата начальной высоты 3 мм

$$n_j = n_j^0 + \tau \beta_j r(\mathbf{n}, T), \quad (8)$$

$$\sum_{j=1}^N h_j^0 n_j^0 = \sum_{j=1}^N h_j n_j + \tau \chi (T - T_0). \quad (9)$$

Здесь  $n_j$  — количество  $j$ -го компонента,  $h_j$  — его удельная энтальпия,  $T$  — температура реагирования,  $\tau$  — характерное время пребывания реагентов в зоне реакции,  $\chi$  — объемный коэффициент теплоотдачи,  $r$  — скорость реакции горения,  $\beta_j$  — стехиометрический коэффициент. Как известно из работы [33], факторами, определяющими устойчивость горения в такой системе, являются время пребывания и коэффициент теплоотдачи: при больших  $\tau$  и больших  $\chi$  происходит погасание из-за высоких теплотерь; при малых  $\tau$  погасание обуслов-

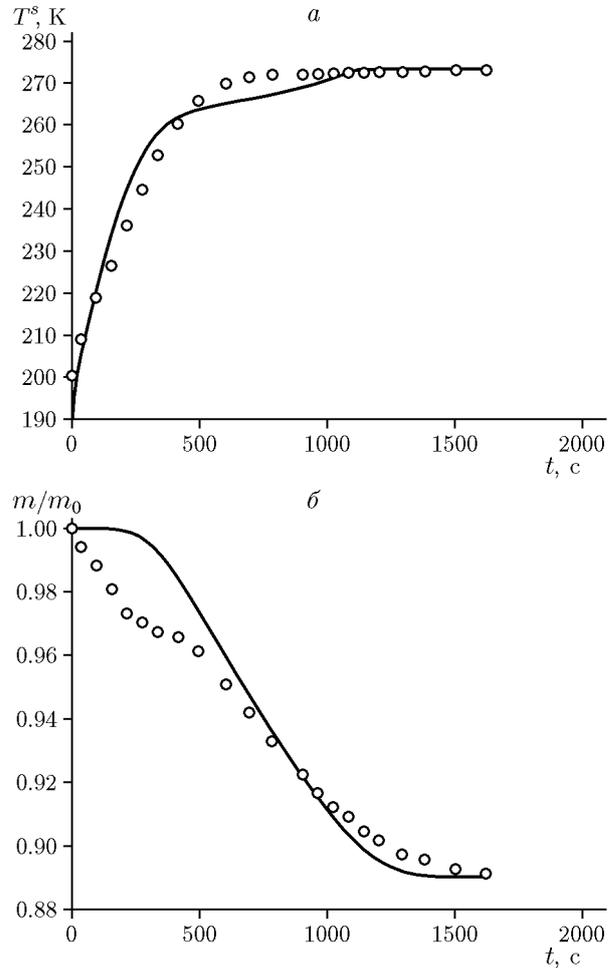


Рис. 3. Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (линии) данных по температуре (а) и изменению массы порошка (б) при диссоциации слоя гидрата начальной высоты 7.5 мм

лено неполнотой протекания химической реакции. В работе [32] такая простая модель была применена для оценки локальной устойчивости диффузионного горения в турбулентном потоке.

Горение газового гидрата сопровождается, как указывалось выше, испарением значительного количества воды, поэтому состав газовой смеси, которая поступает в зону горения, не определен. В связи с этим интересно выяснить, как влияет разбавление водяным паром на устойчивость горения метана в воздухе. Рассмотрим результаты работы [34], в которой авторы экспериментально исследовали диффузионное горение метанопаровых смесей в противоточной горелке. Для этих условий коэффициент  $\chi$  может быть записан в виде

$$\chi = \frac{\lambda^g}{L_{ef}^2} + \frac{16}{3} k^r \sigma (T + T_0)(T^2 + T_0^2), \quad (10)$$

где  $k^r$  — поглощающая способность газовой смеси,  $\sigma$  — постоянная Стефана — Больцмана,  $L_{ef}$  — характерный размер пламени. Выражение для лучистой составляющей теплотер и способ расчета величины  $k^r$ , а также брутто-кинетическое уравнение и его коэффициенты для скорости горения метана в воздухе взяты согласно рекомендациям [32, 34]. Скорость реакции оценивается по брутто-кинетическому уравнению

$$r = k^c \exp\left(-\frac{E^c}{R_g T}\right) C_{\text{CH}_4}^{m_1} C_{\text{O}_2}^{m_2}. \quad (11)$$

Значения коэффициентов приведены в таблице. Время пребывания  $\tau$  рассчитывается из очевидного отношения

$$\tau = L_{ef}/u_0. \quad (12)$$

Здесь  $u_0$  — характерная скорость горючего газа, изменяется в эксперименте от 0.33 до 0.78 м/с (в расчетах — до 11 м/с). Значение  $L_{ef}$  взято из работы [35] и равно 13 мм (расстояние между соплами). Расчеты проводились с использованием оборудования ЦКП «Высокотемпературный контур» (Минобрнауки, проект № 13.ЦКП.21.0038). В работе [35] получены граничные значения температуры пламени от степени разбавления метана водяным паром. Результаты моделирования достаточно хорошо воспроизводят экспериментальные данные по горению метанопаровых смесей (большие отклонения наблюдаются только для чистого метана) и хорошо согласуются с расчетами, проведенными в [35] с помощью одномерного кода. На рис. 4 показаны теоретические границы тепловой устойчивости диффузионного горения метанопаровых смесей ( $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0 \div 2.5$ ) в координатах скорость течения — максимальная температура. При увеличении отношения  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  температура горения снижается и область устойчивых режимов ожидаемо сдвигается к меньшим значениям  $u_0$ . Отклонения между нашей моделью и одномерным кодом из работы [35] составляют порядка 13 % при оценке предельной скорости течения и менее 4 % при оценке предельной температуры пламени.

Естественным образом можно теперь перейти к экспериментам по горению газовых гидратов. В работе [17] использовалась та же

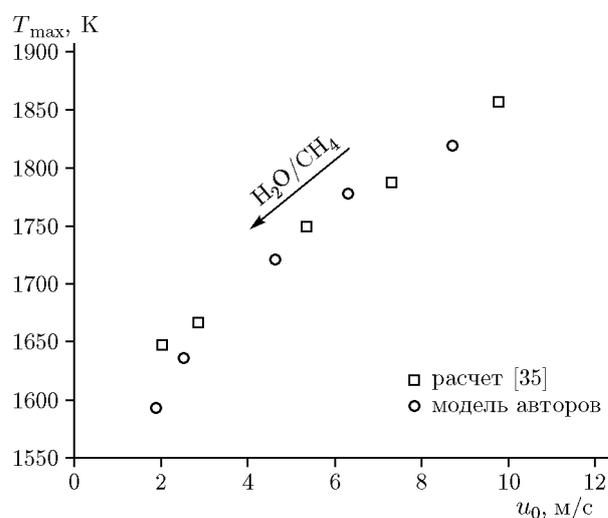


Рис. 4. Расчетная граница тепловой устойчивости диффузионного пламени метанопаровых смесей в воздухе (объемная концентрация пара меняется в диапазоне  $0 \div 71$  %)

схема эксперимента, что и в [35], с той разницей, что источником метанопаровой смеси выступает разлагающийся газовый гидрат. Авторы [17] применили «горизонтальную» схему диссоциации, при которой образующаяся вода стекает с поверхности гидрата, а образец с помощью пружины удерживается у сетки, через которую отводится газ. В экспериментах значения максимальной температуры пламени находятся в диапазоне  $1650 \div 1750$  К. Проведенные расчеты с помощью похожего одномерного кода показали, что измеренные температуры достигаются для смесей с массовым содержанием пара 65 % (объемное содержание около 62 %). На рис. 5 показана зависимость максимальной температуры пламени от содержания водяного пара при условиях из работы [17], в которой теплотер, как и в прошлом случае, рассчитываются из уравнения (10). Видно, что измеренные температуры достигаются при немного больших концентрациях водяного пара ( $\approx 70$  %), при этом лучистые теплотер оказывают существенное влияние на температуру (характерные скорости движения из-за медленной диссоциации гидрата составляют порядка 10 см/с, поэтому время пребывания реагентов в зоне реакции довольно велико). Тем не менее такое согласие можно считать удовлетворительным.

Исходя из принятой нами выше доли метана в гидрате, при полном разложении и испа-

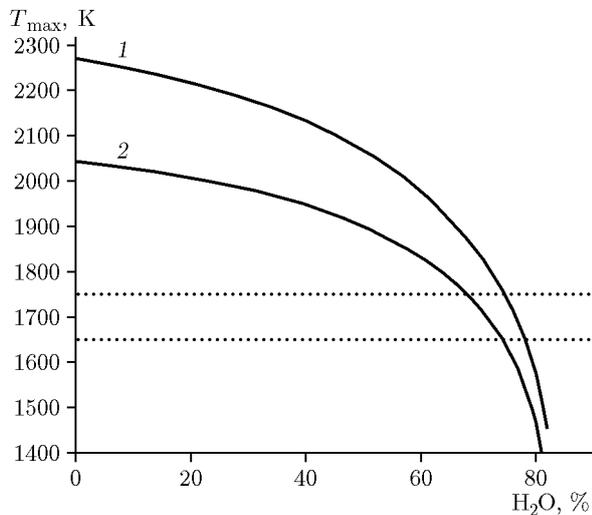


Рис. 5. Зависимость температуры горения от паросодержания при условиях из работы [17]: 1 — расчет без лучистых теплопотерь, 2 — расчет с учетом лучистых теплопотерь; пунктирные линии — границы измеренного диапазона температур

рении воды объемную концентрацию водяных паров можно оценить равной почти 90 %. То есть при массовой концентрации водяных паров 65 % испаряется порядка четверти воды, которая содержится в гидрате. Благодаря этому внутренние потери процесса существенно снижаются (по сравнению с вариантом, когда весь лед превращается в водяной пар). С другой стороны, при этом теряется однозначность интерпретации гравиметрического сигнала, записываемого при горении засыпок порошка.

Можно предположить, что в начале диссоциации, до поджига, с поверхности гидрата выделяется исключительно метан. По мере развития пламени поверхность постепенно прогревается, на ней образуется пленка жидкой воды, которая становится источником водяного пара. Концентрация пара при этом, скорее всего, возрастает от нуля до квазистационарного значения, которое определяется балансом теплоты на поверхности. Поэтому начальная стадия горения гидрата будет существенно нестационарной: поджиг проводится в смеси метана с воздухом, в то время как распространение пламени происходит уже при горении метанопаровых смесей. Приведенные здесь и ниже соображения относятся именно к развитой стадии, когда содержание водяного пара уже установилось (либо медленно меняется со временем).

## ГОРЕНИЕ МЕТАНА В ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ НАД СЛОЕМ ГИДРАТА

При ламинарном вынужденном движении воздуха над слоем гидрата могут наблюдаться нестационарные явления, такие как колебания температуры и скорости пламени, «прорывы» газа при механических изменениях в слое [9, 11]. Однако, в качестве приближения, будем рассматривать пламя как стационарную структуру и выделение газа в области пламени считать равномерным. Воздух и метан смешиваются в пограничном слое, который развивается при движении воздуха вдоль плоскости засыпки (неровностью засыпки также пока пренебрегаем). Скорость течения метана на поверхности обычно намного меньше скорости движения воздуха, поэтому влиянием вдува можно пренебречь. Можно снова поставить такому диффузионному пламени в соответствие реактор идеального перемешивания, описываемый уравнениями (8) и (9), однако на этот раз коэффициент теплопотерь будет записываться следующим образом:

$$\chi = \frac{\alpha}{L_{ef}} + \frac{16}{3} k^r \sigma (T + T_0)(T^2 + T_0^2), \quad (13)$$

где  $\alpha$  — коэффициент конвективного теплообмена между газом и поверхностью порошка. Время пребывания по-прежнему определяется из (12). Коэффициент теплообмена зависит от скорости движения воздуха по известной формуле [36]:

$$\alpha = 0.664 \text{Re}^{0.5} \text{Pr}^{0.33} \frac{\lambda^g}{L_{ef}}. \quad (14)$$

Здесь  $\text{Re}$  — число Рейнольдса, построенное по характерному размеру  $L_{ef}$ ,  $\text{Pr}$  — число Прандтля. При горении температура в пограничном слое резко изменяется, поэтому значения теплофизических коэффициентов, входящих в (14), берутся для средней температуры между температурой поверхности порошка (273 К) и максимальной температурой пламени. Как видно из (14), с увеличением скорости не только уменьшается время пребывания реагентов в зоне горения, но и усиливаются конвективные теплопотери. Наши расчеты показывают, что лучистые теплопотери при скоростях движения воздуха порядка 1 м/с пренебрежимо малы [25].

Можно заметить, что определить характерный размер  $L_{ef}$  в данном случае сложнее.

Толщина пограничного слоя непрерывно растет с координатой, а пламя движется по поверхности порошка, т. е. у него нет характерного положения, как в случае с горением в противотоке. Поэтому характерный размер  $L_{ef}$  имеет скорее смысл эффективной ширины пламени. Этот параметр определяется из решения сопряженной задачи диссоциации гидрата и горения газа, однако в качестве приближения принимаем, что он является, как и в противоточной горелке, постоянной величиной (чувствительность модели к его изменению исследуем позже). Из экспериментальных данных можно оценить значение  $L_{ef}$  в  $20 \div 30$  мм. Таким образом, полученная модель будет содержать эмпирические параметры, однако это, по-видимому, неизбежно, поскольку упрощение постановки становится слишком большим. Тем не менее, можно построить зависимость стационарной температуры горения метана в пограничном слое от содержания пара  $C_{vap}$ . Как видно из рис. 6, эти зависимости при фиксированной концентрации пара имеют вид замкнутых кривых («изол» [37]). Физический смысл имеют устойчивые, верхние, части этих кривых, выделенные сплошными линиями. Видно, что в диапазоне  $C_{vap} = 60 \div 65$  % верхний предел устойчивого горения по скорости движения воздуха составляет  $1 \div 2$  м/с, что близко к нашим измерениям и к полученным другими авторами ( $1.3 \div 1.5$  м/с [7, 9]). Отметим, что нижний предел в данном случае оценивается неверно, поскольку в модели (8), (9), (13), (14) учитывается только вынужденная конвекция окис-

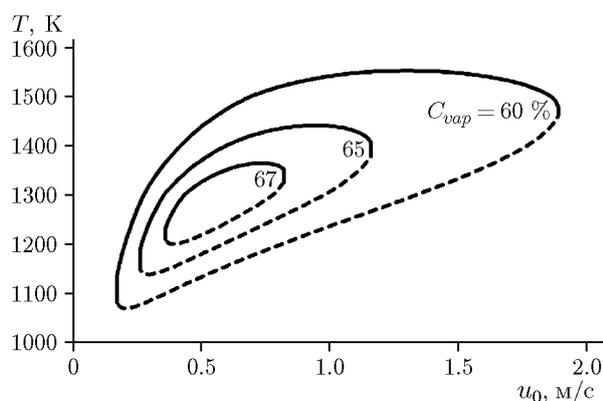


Рис. 6. Зависимость температуры горения метанопаровой смеси от скорости движения воздуха ( $u_0$ ) при разных концентрациях водяного пара (характерная ширина пламени  $L_{ef} = 25$  мм)

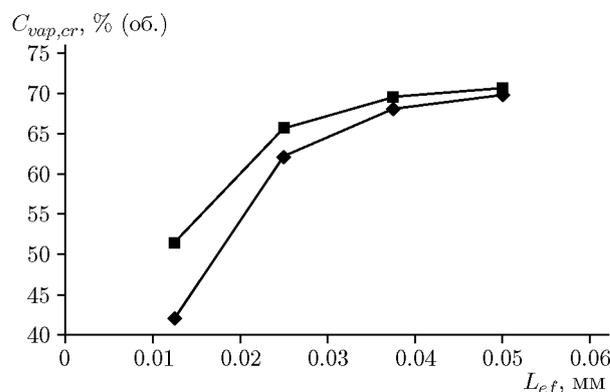


Рис. 7. Зависимость критического паросодержания от характерной ширины пламени (скорость движения воздуха  $u_0 = 1$  м/с)

лителя. Естественная конвекция сдвигает нижний предел вплоть до нулевой скорости движения воздуха.

Естественно поставить вопрос, насколько чувствительны результаты моделирования к характерной ширине пламени  $L_{ef}$ . Для ответа на него были проведены расчеты с изменением характерной ширины пламени в диапазоне  $L_{ef} = 12.5 \div 50$  мм, оценивалось значение объемной концентрации водяного пара в смеси с метаном на верхнем пределе горения. Результаты (рис. 7) показывают, что при малых значениях  $L_{ef}$  различия между зависимостями наибольшие, однако кривые сближаются при концентрациях пара  $C_{vap,cr} = 65 \div 70$  % (об.). То есть решение оказывается малочувствительным к ширине в наиболее важном диапазоне, что можно объяснить увеличением роли конвективного теплообмена при горении в пограничном слое: рост скорости движения воздуха, помимо уменьшения времени пребывания реагентов в реакции, ведет также к увеличению коэффициента теплоотдачи  $\alpha$  в уравнении (14).

## ВЫВОДЫ

В статье рассмотрены условия устойчивого горения метанопаровой смеси, выделяющейся при диссоциации газового гидрата, в пограничном слое, который образуется при вынужденном движении воздуха. Измеренная экспериментально предельная скорость движения воздуха, при которой возможно устойчивое горение газа над гидратом, составляет около 1 м/с (в работах других авторов  $1.3 \div 1.5$  м/с). Примерно такая же величина предельной скорости горения получается при моделировании

диффузионного пламени в приближении эквивалентного реактора идеального перемешивания, если предположить, что концентрация пара в смеси с метаном составляет порядка  $60 \div 65$  % (об.). Применимость модели подтверждается удовлетворительным согласием с экспериментальными и расчетными данными других авторов по пределам существования противоточных диффузионных пламен. Проведен анализ чувствительности модели к эмпирическому параметру (характерной ширине пламени).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Манаков А. Ю., Пеньков Н. В., Родионова Т. В., Нестеров А. Н., Фесенко Е. Е. Кинетика процессов образования и диссоциации газовых гидратов // *Успехи химии*. — 2017. — Т. 86, № 9. — С. 845–869.
2. Yin Z., Linga P. Methane hydrates: A future clean energy resource // *Chin. J. Chem. Eng.* — 2019. — V. 27, N 9. — P. 2026–2036. — DOI: 10.1016/j.cjche.2019.01.005.
3. Veluswamy H. P., Kumar A., Seo Y., Lee J. D., Linga P. A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates // *Appl. Energy*. — 2018. — V. 216. — P. 262–285. — DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.02.059.
4. Hassanpouryouzband A., Joonaki E., Farahani M. V., Takeya S., Ruppel C., Yang J., English N. J., Schiks J. M., Edlmann K., Mehrabian H., Aman Z. M., Tohidi B. Gas hydrates in sustainable chemistry // *Chem. Soc. Rev.* — 2020. — V. 49, N 15. — P. 5225–5309. — DOI: 10.1039/C8CS00989A.
5. Snegirev A. Yu., Kuznetsov E. A., Korobeinichev O. P., Shmakov A. G., Trubachev S. A. Ignition and burning of the composite sample impacted by the Bunsen burner flame: A fully coupled simulation // *Fire Saf. J.* — 2022. — V. 127. — P. 103507. — DOI: 10.1016/j.firesaf.2021.103507.
6. Волчков Э. П., Терехов В. И., Терехов В. В. Структура течения, тепло- и массоперенос в пограничных слоях со вдувом химически реагирующих веществ (обзор) // *Физика горения и взрыва*. — 2004. — Т. 40, № 1. — С. 3–20.
7. Nakamura Y., Katsuki R., Yokomori T., Ohmura R., Takahashi M., Iwasaki T., Uchida K., Ueda T. Combustion characteristics of methane hydrate in a laminar boundary layer // *Energy Fuels*. — 2009. — V. 23, N 3. — P. 1445–1449. — DOI: 10.1021/ef800814f.
8. Maruyama Y., Fuse M. J., Yokomori T., Ohmura R., Watanabe S., Iwasaki T., Iwabuchi W., Ueda T. Experimental investigation of flame spreading over pure methane hydrate in a laminar boundary layer // *Proc. Combust. Inst.* — 2013. — V. 34, N 2. — P. 2131–2138. — DOI: 10.1016/j.proci.2012.06.179.
9. Cui G., Dong Z., Xie K., Wang S., Guo T., Liu J., Xing X., Li Z. Experimental study on the effect of airflow conditions on the combustion characteristics of methane hydrate // *Fuel*. — 2021. — V. 300. — P. 120926. — DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120926.
10. Yoshioka T., Suemitsu M., Yokomori T., Ohmura R., Ueda T. Flame propagation over a methane hydrate with surface temperature variation in a natural convective flow field // *Mech. Eng. Lett.* — 2015. — V. 1. — DOI: 10.1299/mel.15-00370.
11. Misyura S. Y. Non-stationary combustion of natural and artificial methane hydrate at heterogeneous dissociation // *Energy*. — 2019. — V. 181. — P. 589–602. — DOI: 10.1016/j.energy.2019.05.177.
12. Misyura S. Y. Comparing the dissociation kinetics of various gas hydrates during combustion: Assessment of key factors to improve combustion efficiency // *Appl. Energy*. — 2020. — V. 270. — P. 115042. — DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.115042.
13. Misyura S. Y., Donskoy I. G. Dissociation of gas hydrate for a single particle and for a thick layer of particles: The effect of self-preservation on the dissociation kinetics of the gas hydrate layer // *Fuel*. — 2022. — DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122759.
14. Cui G., Dong Z., Wang S., Xing X., Shan T., Li Z. Effect of the water on the flame characteristics of methane hydrate combustion // *Appl. Energy*. — 2020. — V. 259. — P. 114205. — DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.114205.
15. Yoshioka T., Yamamoto Y., Yokomori T., Ohmura R., Ueda T. Experimental study on combustion of a methane hydrate sphere // *Exp. Fluids*. — 2015. — V. 56, N 10. — Article 192. — DOI: 10.1007/s00348-015-2041-4.
16. Roshandell M., Santacana-Vall J., Karnani S., Botimer J., Taborek P., Dunn-Rankin D. Burning ice — direct combustion of methane clathrates // *Combust. Sci. Technol.* — 2016. — V. 188, N 11–12. — P. 2137–2148. — DOI: 10.1080/00102202.2016.1211874.
17. Wu F. H., Padilla R. E., Dunn-Rankin D., Chen G. B., Chao Y. C. Thermal structure of methane hydrate fueled flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2017. — V. 36, N 3. — P. 4391–4398. — DOI: 10.1016/j.proci.2016.06.012.
18. Misyura S. Y., Manakov A. Yu., Nyashina G. S., Gaidukova O. S., Morozov V. S., Skiba S. S. Gas hydrate combustion in five method of combustion organization // *Entropy*. — 2020. — V. 22, N 7. — P. 710. — DOI: 10.3390/e22070710.
19. Bar-Kohany T., Sirignano W. A. Transient combustion of a methane-hydrate sphere // *Combust. Flame*. — 2016. — V. 163. — P. 284–300. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.10.004.

20. **Dagan Y., Bar-Kohany T.** Flame propagation through three-phase methane-hydrate particles // *Combust. Flame.* — 2018. — V. 193. — P. 25–35. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.02.026.
21. **Misyura S. Y., Donskoy I. G.** Dissociation of natural and artificial gas hydrate // *Chem. Eng. Sci.* — 2016. — V. 148. — P. 65–77. — DOI: 10.1016/j.ces.2016.03.021.
22. **Misyura S. Y., Donskoy I. G.** Methane hydrate combustion by using different granules composition // *Fuel Process. Technol.* — 2017. — V. 158. — P. 154–162. — DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.12.021.
23. **Gaydukova O. S., Misyura S. Y., Strizhak P. A.** Investigating regularities of gas hydrate ignition on a heated surface: Experiments and modelling // *Combust. Flame.* — 2021. — V. 228. — P. 78–88. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.01.028.
24. **Chiglintseva A. S., Gimaltdinov I. K., Bayanov I. M., Stolpovsky M. V.** Modeling of the combustion process of methane hydrate taking into account the kinetics of the decomposition process // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2021. — V. 2094. — 022053. — DOI: 10.1088/1742-6596/2094/2/022053.
25. **Misyura S. Y., Donskoy I. G.** Dissociation and combustion of a layer of methane hydrate powder: Ways to increase the efficiency of combustion and degassing // *Energies.* — 2021. — V. 14, N 16. — 4855. — DOI: 10.3390/en14164855.
26. **Misyura S. Y., Donskoy I. G., Manakov A. Y., Morozov V. S., Strizhak P. A., Skiba S. S., Sagidullin A. K.** Studying the influence of key parameters on the methane hydrate dissociation in order to improve the storage efficiency // *J. Energy Storage.* — 2021. — V. 44A. — 103288. — DOI: 10.1016/j.est.2021.103288.
27. **Kim H. C., Bishnoi P. R., Heidemann R. A., Rizvi S. S. H.** Kinetics of methane hydrate decomposition // *Chem. Eng. Sci.* — 1987. — V. 42, N 7. — P. 1645–1653.
28. **Vlasov V. A.** Diffusion model of gas hydrate dissociation into ice and gas that takes into account the ice microstructure // *Chem. Eng. Sci.* — 2020. — V. 215. — 115443. — DOI: 10.1016/j.ces.2019.115443.
29. **Donskoy I. G., Misyura S. Ya.** Non-isothermal kinetic model of the methane hydrate dissociation process at temperatures below ice melting point // *Energy Systems Res.* — 2020. — V. 3, N 1. — P. 27–42. — DOI: 10.38028/esr.2020.01.0003.
30. **Misyura S. Y., Donskoy I. G.** Dissociation kinetics of methane hydrate and CO<sub>2</sub> hydrate for different granular composition // *Fuel.* — 2020. — V. 262. — 116614. — DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116614.
31. **Аэров М. Э., Тодес О. М., Наринский Д. А.** Аппараты со стационарным зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы. — Л.: Химия, 1979.
32. **Snegirev A. Yu.** Perfectly stirred reactor model to evaluate extinction of diffusion flame // *Combust. Flame.* — 2015. — V. 162, N 10. — P. 3622–3631. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.06.019.
33. **Balakotaiah V., Luss D.** Multiplicity features of reacting systems: Dependence of the steady-states of a CSTR on the residence time // *Chem. Eng. Sci.* — 1983. — V. 38, N 10. — P. 1709–1721. — DOI: 10.1016/0009-2509(83)85028-3.
34. **Ju Y., Guo H., Liu F., Maruta K.** Effects of the Lewis number and radiative heat loss on the bifurcation and extinction of CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>–He flames // *J. Fluid Mech.* — 1999. — V. 379. — P. 165–190. — DOI: 10.1017/S0022112098003231.
35. **Lee S., Padilla R., Dunn-Rankin D., Pham T., Kwon O. C.** Extinction limits and structure of counterflow nonpremixed H<sub>2</sub>O-laden CH<sub>4</sub>/air flames // *Energy.* — 2015. — V. 93, Pt 1. — P. 442–450. — DOI: 10.1016/j.energy.2015.09.047.
36. **Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент: справочник /** под общ. ред. В. А. Григорьева, В. М. Зорина. — Изд. 2-е, перераб. — М.: Энергоатомиздат, 1988. — Кн. 2.
37. **Hlaváček V., Van Rompay P.** On the birth and death of isolas // *Chem. Eng. Sci.* — 1981. — V. 36, N 10. — P. 1730–1731. — DOI: 10.1016/0009-2509(81)80019-x.

*Поступила в редакцию 28.12.2021.*

*После доработки 26.01.2022.*

*Принята к публикации 28.02.2022.*