МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ОДИНОЧНОЙ ЧАСТИЦЫ ГАЗОВОГО ГИДРАТА В ВОДЕ ЗА ВОЛНОЙ РАЗРЕЖЕНИЯ

Слепцов С.Д., Донцов В.Е.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 09-08-00199а

АННОТАЦИЯ

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.

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 их 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, это построение теоретических моделей. Проведение экспериментов затруднено получением образцов газовых гидратов. В работах [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 как на поверхности фазовых переходов, так и возможно 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.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Математическая постановка задачи – одиночная сферическая частица гидрата метана находится в трубе с водой с температурой жидкости T_{liq} и давлением p_1 (Рис.1). На входе трубы подаётся давление ступенчатого профиля $\Delta p = p_1 - p_2$. Ударная волна проходит через трубу, при этом, за фронтом волны, частица принимает скорость U_h [22]:

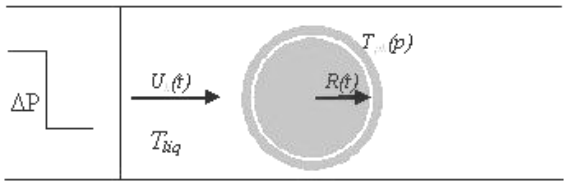

Рис.1. Геометрическая схема задачи

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

Здесь $U_1 = \dfrac{\Delta p}{\rho_{liq} \cdot c}$ – скорость воды за фронтом ударной волны, $\rho_{liq,h}$ – плотность воды и гидрата соответственно, c – скорость звука в воде, μ – динамическая вязкость воды, $R(t)$ – радиус гидрата, меняющаяся со временем t.

Уравнение энергии для сферической частицы имеет вид:

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

где $T(r(t),t)$ – температура гидрата, $r(t)$ – толщина сферической частицы, $a_h = \dfrac{\lambda_h}{\rho_h \cdot c_p}$ – температуропроводность, λ_h – теплопроводность, c_p – теплоёмкость гидрата.

Граничные условия уравнения (2):

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

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

$$\rho_h \cdot l_h \frac{\partial r}{\partial t} = \alpha \left(T_{ph}(p_2) - T_{liq} \right) + \lambda_h \frac{\partial T(R(t),t)}{\partial r} \quad (4)$$

Уравнение (2) легко сводится к плоскому случаю при помощи простого преобразования

$$\Phi(r,t) = r \cdot T(r,t).$$

При преобразовании уравнения (1) в безразмерный вид воспользуемся следующими параметрами:

$$s(\eta) = \frac{R(t)}{R_0}, \quad \eta = \frac{a_h}{R_0^2} t, \quad \theta(\xi,\eta) = \frac{T(r,t)}{T_0}$$
$$\frac{U_h(\eta)}{U_1} = 1 + 0.064 \cdot \exp\left(-\frac{9}{2} \frac{\mu}{a_h \cdot \rho_h} \frac{\eta}{s(\eta)^2} \right) \quad (5)$$

Преобразование краевой задачи (2) – (4) к безразмерному виду связано с привлечением безразмерной переменной $\xi = r/R(t)$, впервые использованной в [23]. Такая переменная позволяет фиксировать координату фронта фазового перехода в границах $0 \le \xi \le 1$ (метод выпрямления фронта). Система уравнений (2) – (4) преобразуется к следующей рассматриваемой краевой задаче:

$$\frac{\partial \theta(\xi,\eta)}{\partial \eta} = \frac{1}{s^2} \frac{\partial^2 \theta(\xi,\eta)}{\partial \xi^2} + \frac{\xi \cdot \dot{s}}{s} \frac{\partial \theta(\xi,\eta)}{\partial \xi} \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} & \theta(\xi,0) = 1 \\ & \frac{\partial \theta(0,\eta)}{\partial \xi} = 0 \\ & \theta(1,\eta) = \theta_{ph} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$$\dot{s} = St \left(Nu \frac{\lambda_{liq}}{\lambda_h} \left(\theta_{ph} - \theta_{liq} \right) + \frac{1}{s} \frac{\partial \theta(1,\eta)}{\partial \xi} \right) \quad (8)$$

где

$St = \dfrac{c_p T_0}{l_h}$ – число Стефана,

$Nu = \sqrt{\dfrac{2}{\pi} Pe} + 1$ – число Нуссельта [24],

$Pe = \dfrac{U_h R(t)}{a_h} = \dfrac{U_h R_0 s(\eta)}{a_h}$ – число Пекле.

Решения краевой задачи сводится к определению температуры $\theta(\xi,\eta)$ в области

$$G = \{0 \le \xi \le 1;\ 0 \le \eta \le \eta_1\},$$

представляющей собой плоский слой твердой фазы. Положение фронта фазового перехода $s(\eta)$ меняется от 1 до 0. Краевая задача (6) – (8) решается конечно-разностным методом, нелинейная система неявных разностных уравнений – методом прогонки и итераций.

АНАЛИЗ

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 $T_{liq} = 278$ K, начальная температура гидрата $T_0 = 273$ K, температура фазового перехода $T_{ph}(3) = 275$ K [3], теплопроводность гидрата $\lambda_h = 0{,}553$ Вт/(м^{2}К), плотность гидрата $\rho_h = 910$ кг/м^3, скрытая теплота фазового перехода $l = 443$ кДж/кг.

При решении задачи меняли значения начальных радиусов частицы $R_0 \div \left[10^{-4}, 5 \cdot 10^{-4}, 10^{-3}\right]$ м и разность давлений $\Delta p \div [5, 10, 20]$ МПа, также мо-

делировали ситуацию со свободной частицей и неподвижной. При решении задачи были приняты следующие допущения:

- Газ не дегазирует из жидкости в объем и не уменьшает начальную температуру жидкости;
- Газ, выделяющееся на границе раздела фаз не влияет на теплоотдачу, уносится относительным потоком жидкости;
- Вода, выделившееся из гидрата имеет температуру поверхности и не влияет на теплообмен.

Уравнение (5), являющейся безразмерным значением 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, в последующем быстро падает до значения скорости воды в зоне разрежения U_1 (Рис.2). Данное обстоятельство позволяет пренебречь скоростью гидрата относительно воды, если время протекания процесса дольше 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 (рис.3a) конвекция (положительная часть) бесконечно больше теплопроводности (отрицательная часть), но быстро падает к концу 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 (рис.3b) монотонно убывает со временем и сильно зависит от размера частицы.

С увеличением перепада давления (рис.3, c – d) процесс разложения протекает более динамично, при $\Delta p = 20$ МПа время сокращается почти в 2 раза.

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, разность составляет доли секунд.

ВЫВОДЫ

Полученные данные позволяют в будущем решать задачи с новыми допущениями. Показано, что внешний конвективный теплообмен вносит больший вклад чем внутренний кондуктивный.

Высокая скорость процесса разложения одиночного гидрата в рассматриваемых условиях позволяет создать эффективный способ переработки метана.

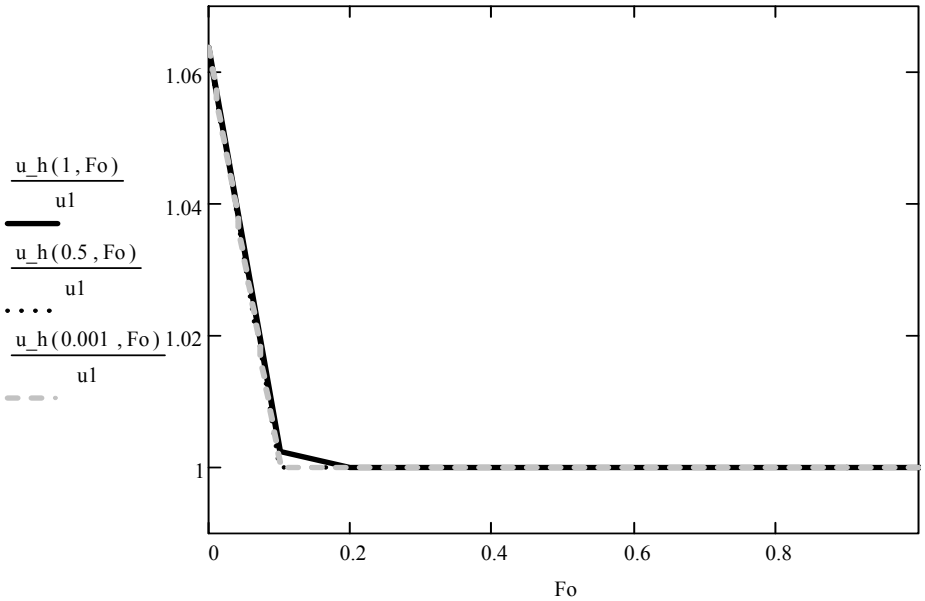

Рис.2. Скорость гидрата за фронтом ударной волны

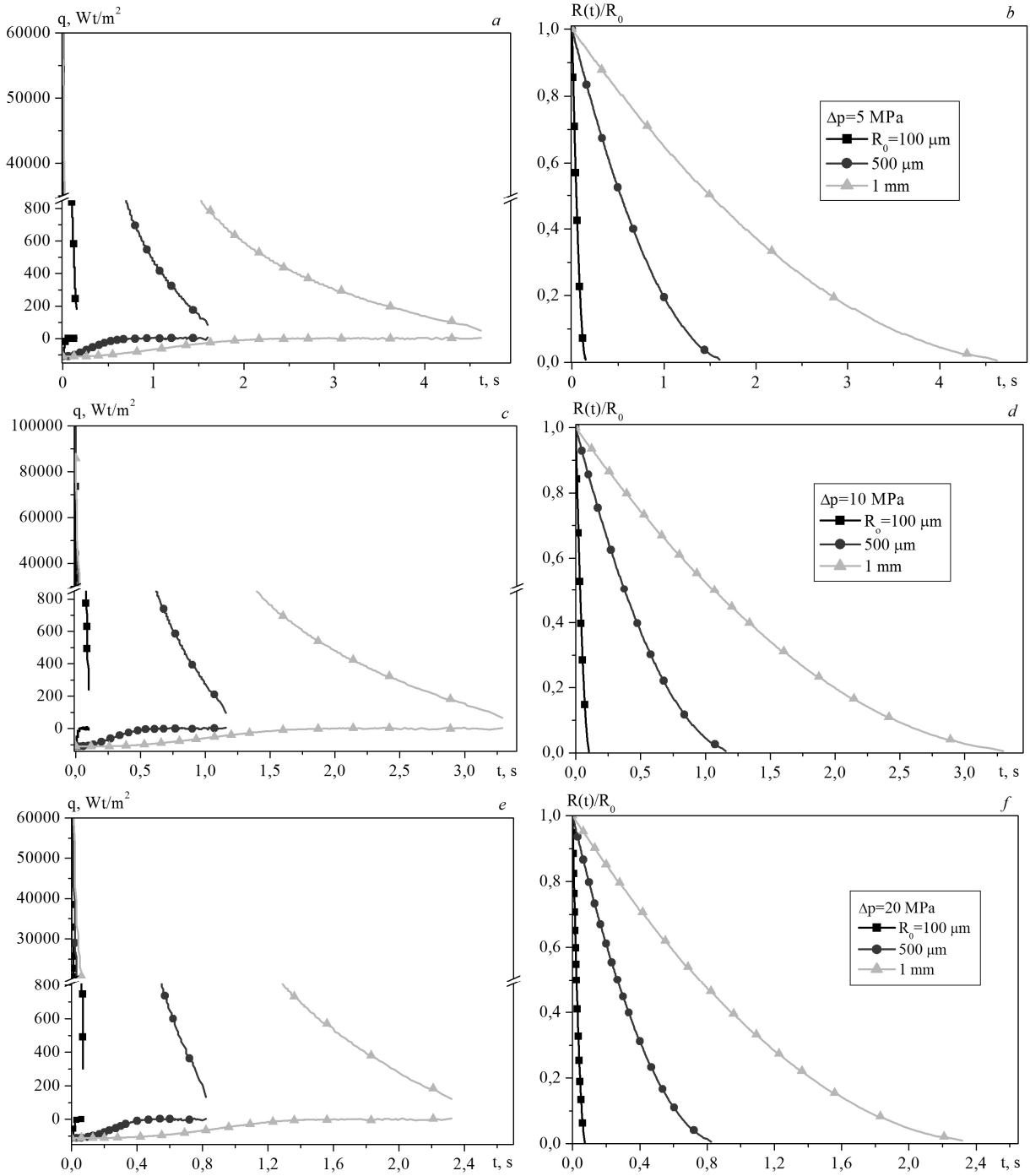

Рис.3. Плотности потоков теплопроводности и конвекции (*a, c, e*) и динамика фронта раздела фаз (*b, d, f*) со временем при разных значениях перепадов давления и начального радиуса гидрата метана с учетом скорости частицы за волной разрежения

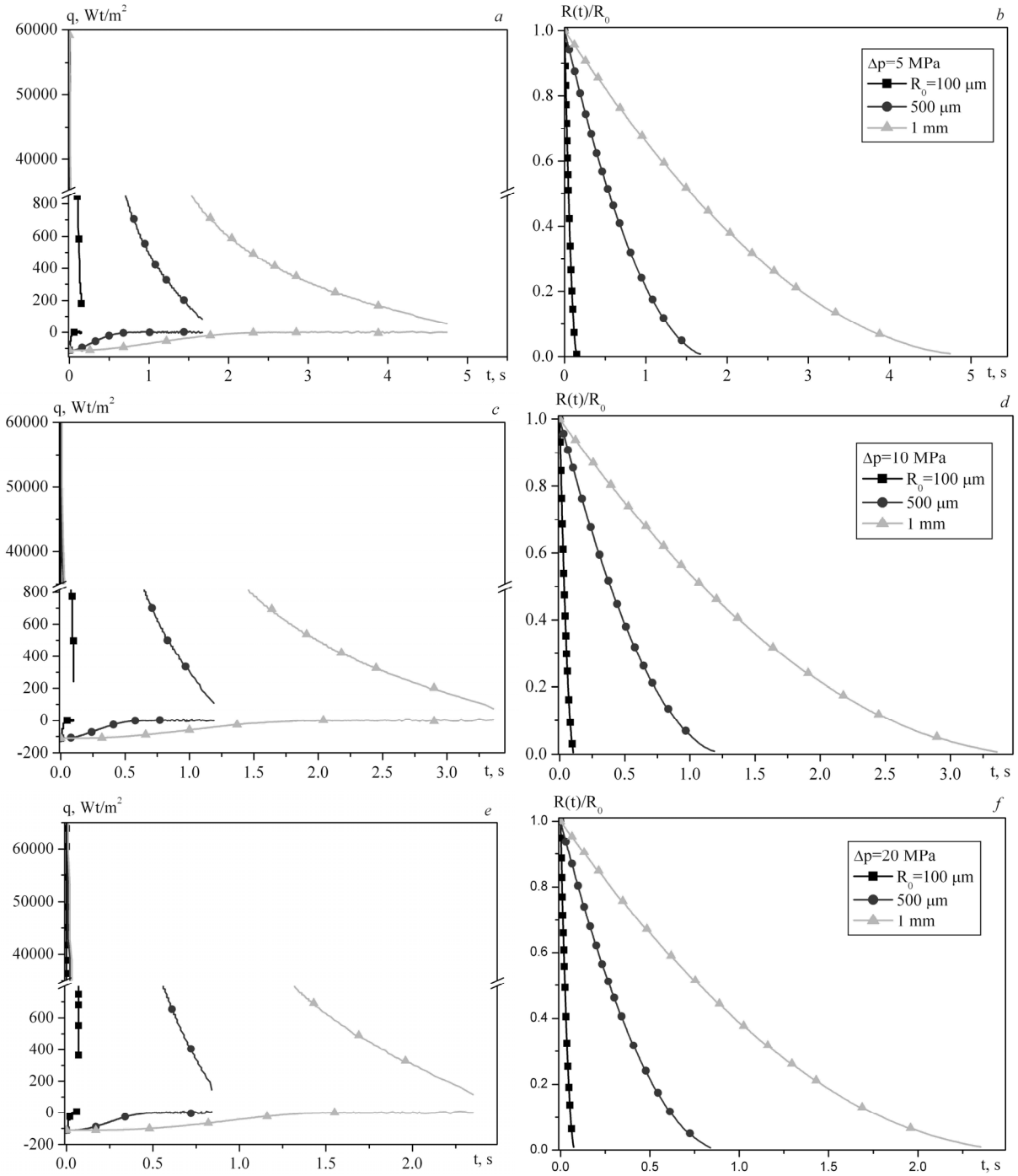

Рис.4. Плотности потоков теплопроводности и конвекции (*a, c, e*) и динамика фронта раздела фаз (*b, d, f*) со временем при разных значениях перепадов давления и начального радиуса гидрата метана в неподвижном состоянии

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Ф.Макогон. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование// М. Недра. 1985.
2. Y.F.Makogon. Hydrates of Hydrocarbons. Tulsa, Oklahoma. Pennwell publishing company.1997.
3. В.А.Истомин, В.С.Якушев. Газовые гидраты в природных условиях// М. Недра. 1992.
4. R.Ohmura, S.Kashiwazaki, S.Shiota, H.Tsuji, Y.Mori. Structure-1 and structure-2 hydrate formation using water spraying // Proc. 4 Int. Con. on Gas Hydrates, Yakohama, 2002. P. 1049-1054.
5. K.Miyata, T.Okui, H.Hirayama, M.Ihara, K.Yohikawa, H.Nagayasu, S.Iwasaki, T.Kimura, T.Kawasaki, K.Kikuchi, D.Terasaki. A challenge to hige-rate industrial production of methane hydrate // Proc. 4 Int. Con. on Gas Hydrates, Yakohama, 2002. P. 1031--1035.
6. V.Yakushev. Production of dense (low- porous) natural gas hydrate samples // Proc. 4 Int. Con. on Gas Hydrates, Yakohama, 2002. P. 1026-1030.
7. Direct ocean disposal of carbon dioxide. Edited by N.Handa and T.Oshumi. Terrapub, Tokyo, 1995. ISBN 4-88704-1115-2.
8. V.Anderson, S.Woodhouse, O.Fr.Graff, J.S.Gudmundson. Hydrates for deep ocean storage of CO_2. Proc. 5 Int. Con. on Gas Hydrates, Trondheim, 2005. P. r.4006. P.1135-1139.
9. S.Tanaka, F.Maruyama, O.Takano, K.Uchida, N.Oya. Experimental study on CO2 storage and sequestration in form of hydrate pellets. 5 Int. Con. on Gas Hydrates, Trondheim, 2005. P. r.4028. P. 1314-1319.
10. S.Tanaka, O.Takano, K.Uchida, H.Emi, M.Kohara, Y.Yamamoto, T.Kawamura, M.Ohtake, S.Takeya, J.Ji-Ho.Yoon. Gas hydrate formation technology using low- temperature and low-pressure conditions. Part 2- study on application to CO_2 separation with a bench plant. 5 Int. Con. on Gas Hydrates, Trondheim, 2005. P.r. 4031. P. 1332- 1339.
11. M..ta, M.Seko, H.Endou. Gas separation process of carbon dioxide fro mixed gases by hydrate production. 5 Int. Con. on Gas Hydrates, Trondheim, 2005. P. r.4032. P. 1340-1343.
12. Патент РФ № 2198285, С2, МПК7 Е21 В 43/01. Опубл. 10.02.2003. Бюл. № 4.
13. Патент РФ №2200727, С2, МПК7 С07 С 5/02. Опубл. 20.03.2003.
14. Патент РФ № 2045718, F25D3/12, 1992.
15. Патент GB №2347938 A, C 07 C7/152, 2000.
16. H.Tajima, A.Yamasaki, F.Kiyono, T.Nagata, T.Masuyama. Continuous gas hydrate formation process by static mixing of fluids. 5 Int. Con. on Gas Hydrates, Trondheim, 2005. P. r.1010. P. 75-80.
17. Р.И.Нигматулин, В.Ш.Шагапов, В.Р.Сыртланов. Автомодельная задача о разложении газогидратов в пористой среде при депрессии и нагреве // ПМТФ, 1998, т.39, № 2, с. 111-118.
18. В.Р.Сыртланов, В.Ш.Шагапов. Диссоциация гидратов в пористой среде при депрессионном воздействии // ПМТФ, 1995, т.36, № 4, с. 120-130.
19. Э.А.Бондарев, А.М.Максимов, Г.Г.Цыпкин. К математическому моделированию диссоциации газовых гидратов // ДАН, 1989, т.308, № 3, с. 575-577
20. Г.Г.Цыпкин. О возникновении двух подвижных границ фазовых переходов при диссоциации газовых гидратов в пластах // ДАН, 1992, т.323, № 1, с. 52-57.
21. В.И.Васильев, В.В.Попов, Г.Г.Цыпкин. Численное исследование разложения газовых гидратов, сосуществующих с газом в природных пластах // Изв. РАН. МЖГ. 2006. №4. с. 127-134.
22. Нигматулин Р.И., Динамика многофазных сред, т.1, М., «Наука», 1987, 465 с.
23. Landau H.G. Heat conduction in a melting solid // Q. Appl. Math., 1950., Vol. 8., P. 81-94.