



УДК 532.529.5

**INTENSIFICATION OF MASS EXCHANGE PROCESSES
IN THE SYNTHESIS OF GAS HYDRATES
ІНТЕНСИФІКАЦІЯ МАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ
ПРИ СИНТЕЗІ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ**

Kutnyi B.A. / Кутний Б.А.*d.t.s., prof. / д.т.н., проф.*

ORCID: 0000-0002-9016-5161

Chernetska I.V. / Чернецька І.В.*s.t.s., as.prof. / к.т.н., доц.*

ORCID: 0009-0006-7643-2565

*National University «Yuri Kondratyuk Poltava Polytechnic»,**Poltava, Pershotravneva Avenue 24, 36011**Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»,**Полтава, Першотравневий проспект, 24, 36011*

Анотація. Розглянуто проблеми та перспективи промислового синтезу газових гідратів, Обґрунтовано перспективність застосування масообмінних апаратів з динамічною міжфазною поверхнею для синтезу газових гідратів. Розроблено математичну модель гідратоутворення на поверхні краплі води в потоці газу. Отримано цифрові рішення для крапель різних розмірів при різних температурах води, швидкостях і тисках газу та різній газопроникності газогідратів. Досліджено динаміку гідратоутворення в часі. Встановлено заходи для підвищення ефективності синтезу газогідратів. Виділено вирішальні фактори впливу на інтенсифікацію масообмінних процесів. Отримано апроксимаційні формули для розрахунку кількісних показників впливу сукупності факторів на утворення газогідрату метану. Аналіз отриманих результатів дозволив встановити перспективні напрямки оптимізації обладнання для синтезу газових гідратів.

Ключові слова: газові гідрати, теплообмін, інтенсифікація масообміну, синтез газогідратів, тепломасообмін, гідратоутворення.

Вступ.

Газові гідрати (ГГ) мають значні перспективи застосування в різних галузях промисловості та народного господарства [1]. Наразі їх використання дуже обмежене, оскільки промислові технології синтезу ГГ розроблені недостатньо. Відомі установки мають ряд недоліків: низьку швидкість масообмінних процесів, утворення газогідратів із високою концентрацією води, складність конструкцій та високу вартість [2]. При розрахунку і конструюванні масообмінних апаратів для промислового синтезу ГГ надзвичайно важливе значення мають завдання інтенсифікації масообмінних процесів.

Найперспективніші шляхи інтенсифікації масообмінних процесів при утворенні ГГ: оптимізація термобаричних умов, збільшення площі міжфазної поверхні та ефективно відведення тепла від зони гідратоутворення [3]. Розв'язання цих завдань експериментальним шляхом має високу надійність, проте потребує великих витрат часу та коштів. Крім того на основі дослідних даних можна у першому наближенні вивести певні узагальнюючі тенденції впливу різноманітних факторів на процес гідратоутворення, але гарантувати відповідність їх кількісного впливу в інших умовах без математичного моделювання неможливо. Тому для окреслення перспективних напрямків



досліджень інтенсифікації гідратуутворення було застосовано методи математичного моделювання.

Для промислового синтезу ГГ мають найбільш перспективне значення апарати з динамічною поверхнею контакту фаз [4]. Особливості гідратуутворення в барботажних апаратах розглянуто в роботах [5, 6]. Метою даної роботи є пошук шляхів інтенсифікації масообмінних процесів шляхом оптимізації конструкції та режимів роботи інжекційних установок синтезу ГГ.

Основний текст

У синтезі ГГ приймають участь одночасно два процеси: відвід теплоти з міжфазної поверхні та підвід газу до цієї поверхні. Для отримання максимальної швидкості гідратуутворення ці два процеси повинні бути збалансовані.

Аналіз відомих даних показує, що найбільші швидкості мають лише два способи гідратуутворення: на поверхні крапель води, які перебувають в потоці газу; на поверхні газових бульбашок у об'ємі рідини. Дана робота присвячена дослідженню гідратуутворення на поверхні краплі води, яка рухається у газовому потоці.

Розглянемо фізичну модель процесу гідратуутворення на поверхні води (рисунок 1), вважаючи товщину газогідратної кірки (δ_{gg}) на 3-4 порядки меншою за розміри краплі води. Для утворення ГГ необхідно відводити теплоту (q_1) в газове середовище та у рідину (q_2). Оскільки ГГ є фактично теплоізолятором, то після утворення ГГ кірки відбувається збільшення опору теплопередачі (δ_{gg}/λ_{gg}). Разом з тим збільшується опір масопередачі (δ_{gg}/σ_{gg}), оскільки газогідратна кірка погано пропускає газ. Товщина кірки залежить від інтенсивності масообміну (m_g) та часу (τ). Питомий тепловий потік з дифундуючим газом - q_1 ; питомий тепловий потік в рідину - q_2 ; питомий масовий потік газу m_g .

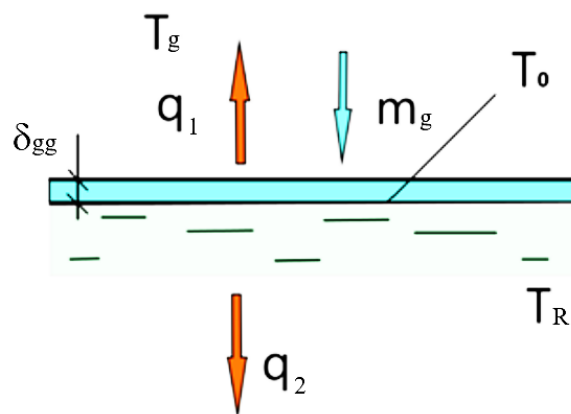


Рисунок 1 – Схема теплових та масових потоків біля міжфазної поверхні

Авторська розробка

Для розрахунку гідратуутворення на міжфазній поверхні можна застосувати систему рівнянь тепло- і масообміну (1), де q – питомий тепловий потік, Вт/м²; T_0 і ρ_0 – температура і густина газу на лінії гідратуутворення, К і кг/м³; T_g та ρ_g – температура і густина газу в апараті, К і кг/м³; α_1 – коефіцієнт



теплообміну біля міжфазної поверхні зі сторони газової фази, Вт/(м²·К); k_2 – коефіцієнт теплопередачі через шар сферичної поверхні зі сторони рідини, Вт/(м²·К); T_w – температура рідини, К; m_w – маса води в краплі, кг; c_w – теплоємність води, Дж/(кг·°С); D – діаметр краплі, м; δ_{gg} – товщина газогідратної кірки, м; σ_{gg} – газопроникність газогідратної кірки, м²/с; λ_{gg} – коефіцієнт теплопровідності ГГ, Вт/(м·К); m_g – питомий масовий потік, кг/(с·м²); β – коефіцієнт масовіддачі, м/с; r_{gg} – теплота дисоціації ГГ, Дж/кг; \bar{m}_{gg} – масовий газовміст газогідрату, кг/кг; Nu і Nu' – відповідно теплообмінний та дифузійний критерії Нуссельта; D_g – коефіцієнт молекулярної дифузії, м²/с; λ_g – коефіцієнт теплопровідності газу, Вт/(м·К).

Важливою умовою є уникнення утворення льоду як на міжфазній поверхні, так і в об'ємі краплі.

$$\left\{ \begin{array}{l} q_3 = q_1 + q_2 \\ q_1 = \frac{T_0 - T_g}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_{gg}}{\lambda_{gg}}}; q_2 = k_2 (T_0 - T_w) \\ q_3 = \frac{m_g \cdot r_{gg}}{\bar{m}_{gg}} \\ \frac{m_w c_w}{\pi D^2} \frac{dT_w}{d\tau} = k_2 (T_0 - T_w) \\ \beta = \frac{Nu' D_g \alpha_1}{Nu \lambda_g} \\ m_g = \frac{\rho_g - \rho_0}{\frac{1}{\beta} + \frac{\delta_{gg}}{\sigma_{gg}}} \\ \frac{d\delta_{gg}}{d\tau} = \frac{m_g}{\bar{m}_{gg} \rho_{gg}} \\ T_0 \geq 273,15 K; T_w \geq 273,15 K \end{array} \right. \quad (1)$$

Для виконання завдань математичного моделювання розроблена комп'ютерна програма *syntez*. Система диференціальних рівнянь першого порядку вирішується методом Рунге-Кутта 4-го порядку.

При гідравлічному способі розпилення вдається отримати аерозоль з дисперсністю від 30 до 500 мкм. Дисперсність аерозолу при пневматичному способі розпилення лежить в межах 50÷200 мкм [7]. Тому в подальших розрахунках прийнято діапазон крапель в межах 30÷500 мкм.

Взаємна початкова швидкість краплі в газовій фазі визначається конструктивними особливостями форсунок та тиском середовища яке



подається у форсуноку. Для різних видів форсунок найбільш розповсюдженими швидкостями є інтервал $10 \div 100$ м/с. Як показали розрахунки, рух краплі, на якій і спостерігається накопичення газогідрату, на основній частині шляху відбувається зі швидкістю витання, не зважаючи на початкову швидкість газу.

Зміну товщини кірки ГГ в часі (τ) для крапель діаметром 500 мкм, при тиску газу 4,9 МПа, температурі газу 0°C та температурі води $+5^\circ\text{C}$, можна апроксимувати рівнянням, мм

$$\delta_{gg} = \frac{\tau^{0,6}}{10^4} \quad (2)$$

Отримані результати показують, що відбувається значне сповільнення масообмінних процесів із часом, тому процес синтезу ГГ треба організовувати таким чином, щоб тривалість контакту фаз була якомога більшою.

Досліджено вплив розміру крапель води на кількість газогідрату (V_d) для різних розмірів крапель ($D = 0,03 \div 0,5$ мм) при тиску газу 4,9 МПа. Порівняно з краплями розміром 500 мкм (V_{500}) характер впливу розміру крапель можна описати апроксимаційною кривою:

$$V_d = 0,515 \frac{V_{500}}{D^{0,941}} \quad (3)$$

Отримані результати вказують на те, що зменшення розміру крапель дозволяє пропорційно збільшити кількість отриманого газогідрату.

Важливим чинником для інтенсифікації промислового синтезу ГГ є також температура газу – чим вона нижча, тим швидше утворюватиметься ГГ. Проте при зниженні температури інтенсивність масообміну може знизитися настільки, що почнеться обмерзання краплі. Результати математичного моделювання для цих процесів зручно розглядати у вигляді графіка (рисунок 2).

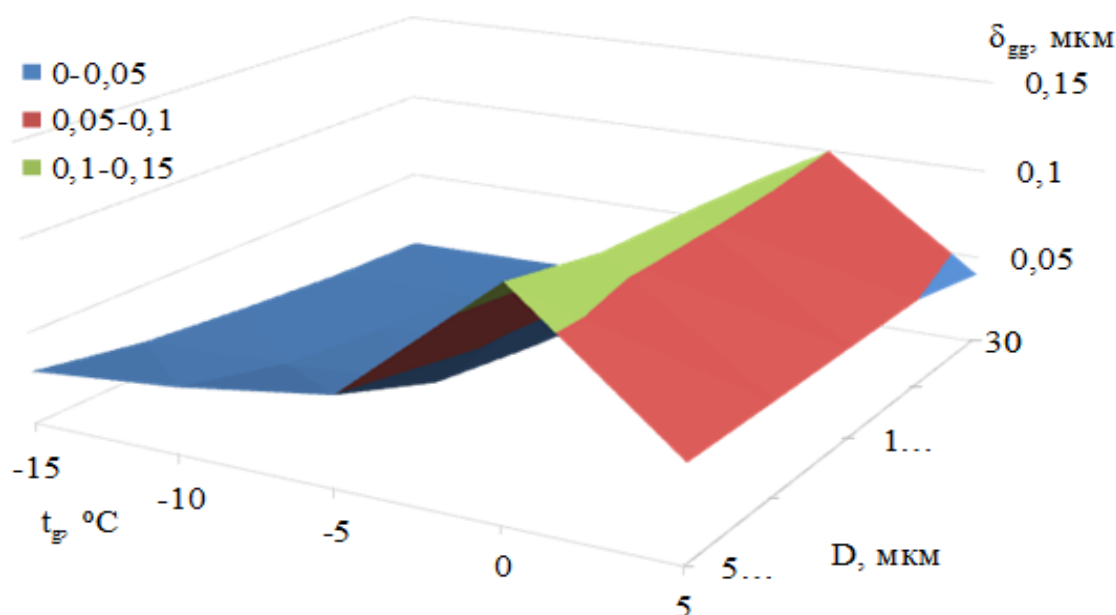


Рисунок 2 - Товщина газогідратної кірки (δ_{gg}) залежно від температури газу (t_g) та розміру крапель рідини (D)
Авторська розробка



Аналіз отриманих результатів показує, що оптимальною температурою синтезу ГГ є $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. При від'ємних температурах газу інтенсивність гідратуутворення зростає, але відбувається обмерзання крапель води, а товщина газогідратної кірки залишається на порядок меншою, ніж в оптимальних умовах. Підвищення температури газу також призводить до сповільнення масообмінних процесів, а товщина кірки ГГ теж стрімко зменшується.

Для оцінки впливу газопроникності газогідратної кірки на її товщину проведено розрахункові дослідження утворення ГГ при різних значеннях газопроникності (σ) (рисунок 3). У якості «базового» значення прийнято товщину газогідратної кірки δ_{14} , яка утворюється на поверхні краплі при газопроникності ГГ на рівні $\sigma=5\cdot 10^{-14}$.

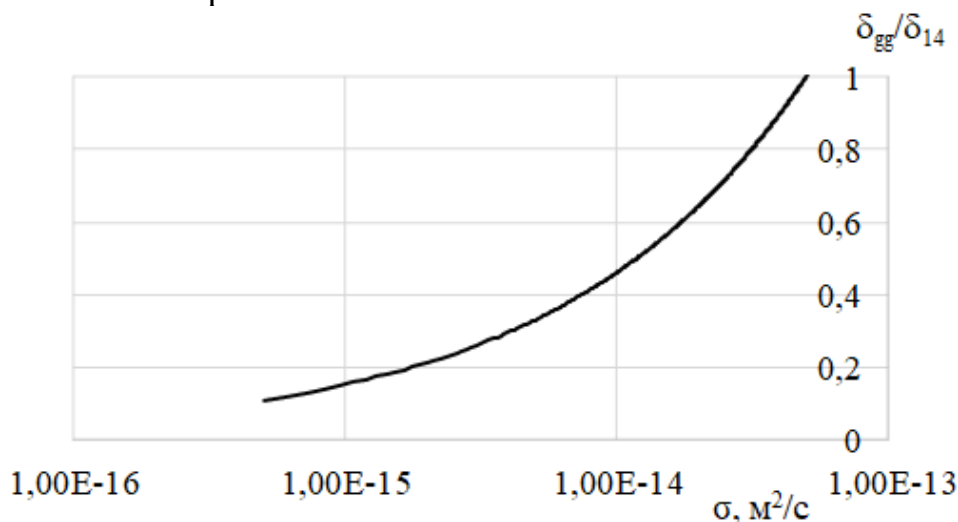


Рисунок 3 - Вплив газопроникності ГГ на товщину ГГ кірки на поверхні краплі

Авторська розробка

Отримані результати переконливо доводять, що зменшення газопроникності спричиняє істотне зменшення кількості утвореного ГГ. Тому необхідні подальші експериментальні дослідження для уточнення газопроникності ГГ.

Важливим чинником гідратуутворення є тиск газу. З метою встановлення кількісних характеристик його впливу було виконано ряд розрахунків. Виявлено, що збільшення тиску в 2 рази дозволяє збільшити швидкість синтезу ГГ метану приблизно в $2\div 2,5$ рази.

Математичне моделювання синтезу ГГ показало перспективність застосування крапель розміром менше 100 мкм. Зменшення розміру крапель у 2 рази дозволяє у 2-4 рази збільшити інтенсивність гідратуутворення. При цьому оптимальною температурою газу для гідратуутворення є $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Відхилення від $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ спричинить різке зменшення інтенсивності гідратуутворення.

Висновки.

Таким чином, у результаті математичного моделювання процесу синтезу гідрату метану на поверхні краплі води, яка рухається в газовому потоці, встановлено кількісні залежності, які враховують вплив таких факторів, як



розмір крапель рідини; різних взаємних швидкостей газу та краплі; часу; тисків та температур газу; газопроникності ГГ. Отримано апроксимаційні формули які характеризують вплив цих факторів і дозволяють прогнозувати інтенсивність гідратуутворення в установках інжекційного типу.

Встановлено, що головними шляхами інтенсифікації синтезу газогідратів є: отримання дрібніших крапель води, підтримання температури газу на рівні 0°C, підвищення тиску газу, збільшення тривалості перебування краплі в газовому середовищі.

Література:

1. Макогон Ю.Ф. Газогидраты. История изучения и перспективы освоения // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2010. – №2. – С. 5–21.
2. Нефёдов П.А. Особенности кинетики гидратообразования метана в водных растворах электролитов / П.А. Нефёдов, А.А. Джеджерова, В.А. Истомин, С.И. Долгаев, В.Г. Квон // Вести газовой науки. – 2014. – №2 (18). – С. 83–89.
3. Сай К.С. Експериментальні дослідження отримання газових гідратів з метану вугільних шахт / К.С. Сай, М.В. Петльований, П.Б. Саїк, В.Г. Лозинський, О.В. Черняєва // Вісник ЖДТУ. – 2019. – № 1 (83). – С. 276–282.
4. Шалугін В.С. Процеси та апарати промислових технологій / Шалугін В.С., Шмандій В.М. К.: Центр учбової літератури. 2008. – 392 с.
5. Педченко М.М. Гідратоутворення вуглеводневих газів: монографія / М.М. Педченко; за ред. В.С. Білецького – Полтава: ПолтНТУ, 2014. – 182 с.
6. Б.А. Кутний Термодинамічні основи синтезу газових гідратів: монографія. Івано-Франківськ: видавництво ІФНТУНГ, 2019. – 230 с.
7. О.Ф. Луговський Способи та пристрої для отримання рідинного аерозолу / Луговський О.Ф., Ляшок А.В., Пижигов Ю.О. / Вісник НТУ України КПІ, Серія Машинобудування. –2011. – №61. – С.107–112.

***Abstract.** The problems and prospects of the industrial synthesis of gas hydrates are considered, The prospect of using mass transfer devices with a dynamic interphase surface for the synthesis of gas hydrates is substantiated. A mathematical model of hydrate formation on the surface of a water droplet in a gas flow has been developed. Digital solutions were obtained for drops of different sizes at different water temperatures, gas velocities and pressures, and different gas permeability of gas hydrates. The dynamics of hydrate formation over time was studied. Measures have been established to increase the efficiency of gas hydrate synthesis. The decisive influencing factors on the intensification of mass exchange processes are identified. Approximation formulas for calculating quantitative indicators of the influence of a set of factors on the formation of methane gas hydrate have been obtained. The analysis of the obtained results made it possible to establish promising directions for the optimization of equipment for the synthesis of gas hydrates.*

***Key words:** gas hydrates, heat exchange, intensification of mass exchange, synthesis of gas hydrates, heat and mass exchange, hydrate formation.*

Стаття віправлена: 24.04.2023 р.

© Кутний Б.А.

© Чернецька І.В..