УДК 662.767

МОДЕЛЬ ДИССОЦИАЦИИ ЧАСТИЦЫ ГАЗОВОГО ГИДРАТА С УЧЕТОМ ФИЛЬТРАЦИИ МЕТАНА В ПОРАХ ОБОЛОЧКИ ЛЬДА

Донской И.Г.[1,2], Мисюра С.Я.[1]

[1]*Институт теплофизики им.С.С.Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт систем энергетики им.Л.А.Мелентьева СО РАН, Иркутск, Россия*

Исследование выполнено в ИТ СО РАН за счет гранта Российского научного фонда № 15-19-10025

АННОТАЦИЯ

В работе предложена математическая модель разложения термически однородной частицы газогидрата с учетом фильтрации газа через пористую корку льда. Основным параметром задачи, величину которого сложно оценить, является плотность пор. Этот параметр определяет режим дегазации частицы (кинетический, фильтрационный или переходный). Оценены основные характеристики процесса, такие как время дегазации и давление газа внутри частицы.

ВВЕДЕНИЕ

Модели разложения и образования газогидратов имеют многочисленные возможности для приложения в газодобыче и газотранспортных системах, а также при разработке новых технологий использования газогидратов. Практический интерес представляет разработка моделей для прогнозирования образования и разрушения гидратов в трубах [1] и скважинах [2]. Как правило, такие модели строятся из предположения о том, что лимитирующей стадией процесса образования/разрушения гидрата является тепломассообмен. В действительности это предположение для каждого конкретного случая нуждается в дополнительном обосновании. Разрушение и образования гидрата включают множество элементарных процессов: химические превращения, фазовые переходы, трещинообразование и консервация пор, фильтрация и т.д. В настоящей работе рассматривается фильтрация и фазовый переход в частице с однородной системой пор (микротрещин). Диссоциация гидрата метана при внешних нестационарных тепловых условиях экспериментально исследовалась в работах [3,4].

Математические модели физико-химических процессов в пористых частицах рассматривались в большом количестве работ. В основном эти работы связаны с тепловыми режимами частиц катализаторов [5-7] и твердых топлив [8, 9]. В настоящей работе обсуждается математическая модель пористой частицы с фазовыми превращениями с учетом фильтрации продуктов. Эта задача имеет ряд особенностей, связанных с нестационарностью процесса и условиями фазового равновесия. Задача решается численно.

ОБЩАЯ ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

Модель разложения частицы гидрата строится следующим образом. Предполагается, что частица термически однородна: число Био мало (в первую очередь из-за малого размера частиц). Тогда уравнение теплового баланса для частицы запишется следующим образом:

$$c_p m \frac{dT}{dt} = \alpha S\left(T_0 - T\right) - Qr \qquad (1)$$

Здесь c_p – удельная теплоемкость частицы, m – масса частицы, α – коэффициент теплоотдачи, S – площадь частицы, T_0 – температура окружающей среды, Q – тепловой эффект фазового перехода, r – скорость фазового превращения.

Таким образом, для расчетов нам необходимо знать скорость фазового перехода. Кинетика фазового перехода может быть задана из эмпирических данных. Так, в работе [10] экспериментально были получены кинетические параметры для фазового перехода «гидрат-вода». Предполагая, что лимитирующей стадией в данном случае является разрушение кристаллической ячейки гидрата, можно экстраполировать эти кинетические параметры на переход «гидрат-лед». Кинетические параметры даются в арениусовской форме, что позволяет рассматривать ди-

© Донской И.Г., Мисюра С.Я.

намику фазового перехода аналогично динамике химического превращения [11].

Таким образом, скорость фазового превращения запишется следующим образом:

$$r = Sk_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right)\left(P^{eq} - P\right) \qquad (2)$$

Здесь S – площадь поверхности диссоциирующего гидрата, k_0 и E_a – предэкспонент и энергия активации в аррениусовской форме константы скорости, R_g – универсальная газовая постоянная, P – давление газа внутри частицы при текущей температуре распада газового гидрата T, P^{eq} – равновесное давление газа над гидратом. Кривая равновесия дается в виде эмпирической формулы (давление в атмосферах) [12]:

$$\lg\left(P^{eq}\right) = A + \frac{B}{T} \qquad (3)$$

Значения всех параметров приведены в табл. 1.

После завершения диссоциации на поверхности частицы фронт фазового превращения распространяется внутрь. При этом газ выделяется в поровое пространство, в котором под действием растущего давления начинается фильтрация. При этом корка льда нарастает, что приводит к замедлению фильтрации. Предполагая, что фильтрация происходит по закону Дарси, можно записать:

$$j = S\rho_g \frac{k_f}{\mu}\frac{P - P_0}{\delta} \qquad (4)$$

Здесь j – массовый поток газа с поверхности частицы, S – эффективная площадь поверхности фильтрации (площадь фронта фазового перехода), ρ_g – плотность фильтрующегося газа, μ – динамическая вязкость газа, k_f – коэффициент проницаемости пористого льда, P_0 – давление окружающей среды, δ – толщина ледяной корки.

Динамическая вязкость рассчитывали по эмпирической формуле [13]: $\mu = a_1 + a_2 T$. Коэффициент проницаемости ледяной корки зависит от множества факторов, может меняться как в зависимости от условий протекания процесса, так и по ходу разложения частицы. Этот параметр является управляющим, поскольку определяет режимы разложения частицы. Влияние коэффициента проницаемости показано ниже при варьировании его величины в широких пределах.

Коэффициент проницаемости, согласно [14], пропорционален квадрату среднего диаметра пор и пористости:

$$k_f = \frac{\Pi d_p^2}{32} \qquad (5)$$

Здесь d_p – средний диаметр пор, Π – доля поверхности, занятая открытыми порами. Эта доля пропорциональна плотности пор:

$$\Pi = \sigma\frac{\pi}{4}d_p^2 \qquad (6)$$

Здесь σ – поверхностная плотность пор, шт/м^2. При диссоциации газ заполняет поровое пространство, стремясь достичь равновесного давления. Достигаемое давление определяется соотношением скорости физико-химического превращения (2) и скорости фильтрации газа через поры (4). При большой плотности пор сопротивление корки будет мало, в таком случае скорость разложения будет определяться кинетикой фазового перехода. Для редко расположенных пор должны реализовываться режимы с уменьшением массы при постоянной разности давлений $\Delta P = P^{eq} - P_0$. Настоящая работа посвящена численному анализу режимов разложения частицы газового гидрата для всех возможных случаев.

Таблица 1

Значения эмпирических параметров модели

Параметр	Размерность	Численное значение	Источник
Q (1)	кДж/кг(гидрата)	508,06	[10]
k_0 (2)	кг/атм/м^2/с	$1{,}98\cdot10^{8}$	[10]
E_a (2)	кДж/моль	78,4	[10]
A (3)	-	5,6414	[12]
B (3)	К$^{-1}$	-1154,6078	[12]
a_1	Па·с	$43{,}71\cdot10^{-8}$	[13]
a_2	Па·с·К$^{-1}$	$3{,}63\cdot10^{-8}$	[13]

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Рассматривается частица гидрата метана сферической формы диаметром 1 мм, помещенная в заданные условия (1 атм, 270 К). Начальная температура частицы 80 К. Содержание метана в гидрате 12 % масс. Объём гидрата метана с ячейкой S1 заметно выше объёма льда. Поэтому в результате фазового перехода внутри корки льда образуются пустоты, заполненные метаном. После разложения газового гидрата (для простоты численной оценки) образующийся лед имеет начальную объемную пористость 0,1. При этом начальная объёмная пористость исключает самоконсервацию, т.е. начальная температура распада ниже области аномальной зависимости скорости разложения от температуры. Теплоемкость

льда и гидрата принимаются равными 2 кДж/кг/К, для газа 1 кДж/кг/К. Коэффициент теплоотдачи частицы составляет 4 Вт/м^2/К. Фазовый переход протекает необратимо (ассоциация и образование гидрата не рассматриваются).

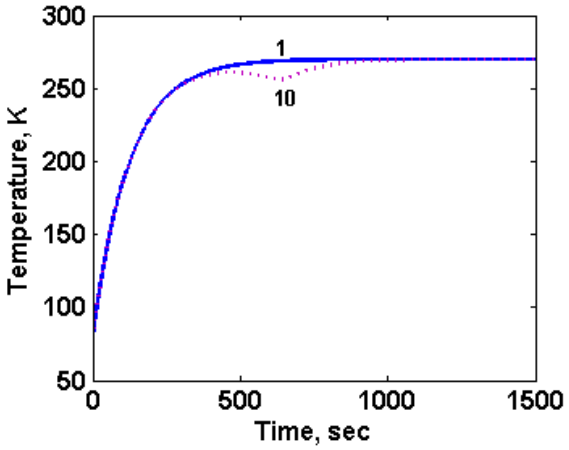

Рис. 1 Температура частицы гидрата, °К (цифры рядом с кривыми – lgσ).

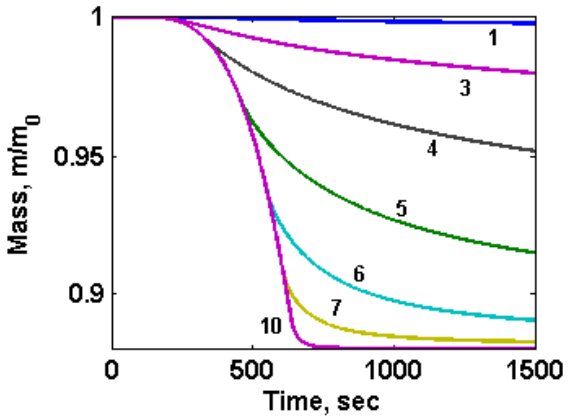

Рис. 2 Масса частицы гидрата, m/m_0 (цифры рядом с кривыми – lgσ).

Кривые изменения массы частицы (гравиметрические кривые) представлены на рис. 2. Как и следовало ожидать, убыль массы для частиц с часто расположенными порами в довольно широком диапазоне (10^{10}-10^7 шт/м^2) определяется только кинетикой и не зависит от плотности пор. Начальный участок разложения частиц практически для всех случаев, как показывают расчеты, также является кинетическим (толщина ледяной корки в начале разложения мала).

Средний размер пор в расчетах принимается равным 1 мкм. Плотность пор является свободным параметром. Удобно рассматривать не сами значения плотности пор, а их десятичные логарифмы (lgσ). Эти числа приведены ниже на рисунках для соответствующих кривых изменения температуры, массы и степени превращения частицы гидрата, давления в порах частицы и толщины ледяной корки.

Температурные режимы частиц были довольно близки для всего диапазона lgσ: как показывает рис. 1, время прогрева частицы мало меняется при изменении плотности пор на 10 порядков. Тем не менее, есть отличие, связанное с интенсивным поглощением теплоты фазового перехода для частиц с часто расположенными порами.

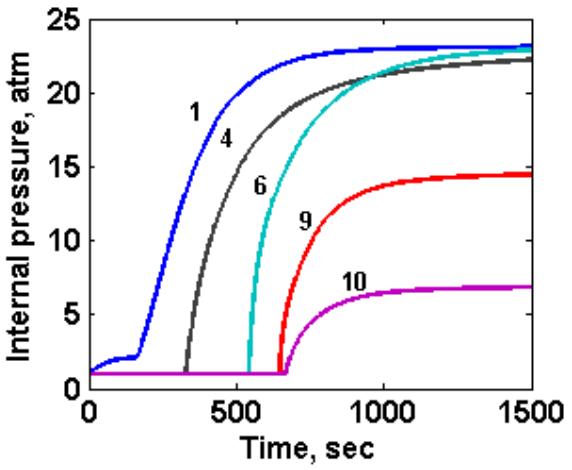

Рис. 3 Давление газа в порах частицы гидрата, атм (цифры рядом с кривыми – lgσ).

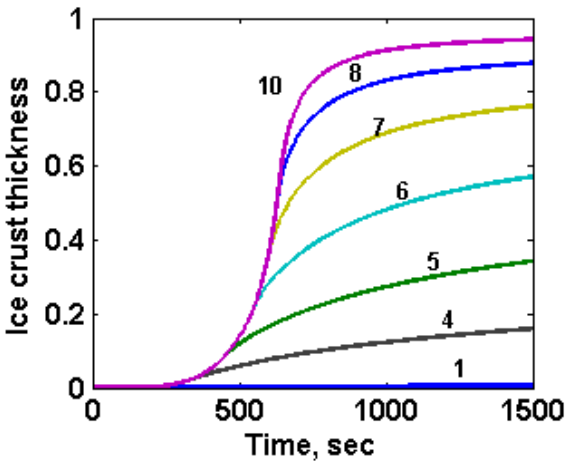

Рис. 4 Относительная толщина корки льда, δ/R (цифры рядом с кривыми – lgσ).

С дальнейшим уменьшением плотности пор наблюдается ряд переходных режимов разложения, когда после начала разложения происходит изменение хода кривой с кинетического на фильтрационный характер убыли массы. Для частиц с малой плотностью пор линейный (фильтрационный) характер гравиметрической кривой начинается практически сразу

после момента начала разложения. Общая убыль массы при этом незначительна.

Характер роста давления в частицах представлен на рис. 3. Переходом с кинетического на фильтрационный режим разложения частицы может считаться момент начала резкого роста давления внутри частицы. Такой переход наблюдается, в том числе и для частиц, у которых наблюдаются режимы разложения, близкие к кинетическому. Однако когда такой переход происходит при малой доле газа, оставшегося в частице гидрата, этим эффектом можно пренебречь. Для малой плотности пор выход на фильтрационный режим происходит сразу после начала разложения. Критическую толщину ледовой корки (в долях радиуса) можно оценить по рис. 4.

Построенная модель позволяет определить ряд важных характеристик процесса разложения: время дегазации частицы, давление в порах (важно для оценки возможности разрушения частиц). Однако для расчетов требуется эмпирическая информация о плотности пор и кинетике разложения гидрата. Отдельно должен рассматриваться вопрос о величине коэффициента теплоотдачи, который зависит от условий, в которых находится частица.

В этой модели можно учесть неоднородность плотности пор по поверхности и корки льда по толщине, вводя неоднородный коэффициент проницаемости на разных участках частицы. Отдельный интерес представляет задача с меняющейся (в зависимости от внешних параметров, температуры и давления) плотностью пор. Возможно, что с учетом этих особенностей удастся теоретически воспроизвести такие важные для технологии газогидратов явления, как самоконсервация и механическое разрушение гидратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- В работе предложена модель дегазации термически однородной частицы газового гидрата. Модель учитывает кинетику диссоциации и фильтрацию газа в порах частицы.
- Показано, что в рамках представленной модели можно выделить несколько режимов разложения частицы гидрата, установление которых зависит от пористой структуры льда. При большой плотности пор реализуется кинетический режим разложения, при малой плотности – фильтрационный режим. Для промежуточных значений плотности пор в процессе разложения происходит смена режима с кинетического (при малой толщине ледяной корки) на фильтрационной (при достижении критической толщины корки давление в порах начинает резко расти).
- Модель позволяет оценить ряд важных характеристик процесса разложения, однако требует более точной оценки исходных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мусакаев Н.Г., Уразов Р.Р., Шагапов В.Ш. Динамика образования гидратов при транспортировке природного газа // Теплофизика и аэромеханика. - 2006. - Т. 13. - № 2. - С. 295-302.

   Musakaev N.G., Urazov R.R., Shagapov V.Sh. Dinamika obrazovaniya gidratov pri transportirovke prirodnogo gaza // Teplofizika i aeromekhanika. - 2006. - T. 13. - № 2. - P. 295-302.

2. Аргунова К.К,, Бондарев Э.А., Рожин И.И. Математические модели образования гидратов в газовых скважинах // Криосфера Земли. - 2011. - Т. 15. - № 2. - С. 65-69.

   Argunova K.K,, Bondarev E.A., Rozhin I.I. Matematicheskie modeli obrazovaniya gidratov v gazovykh skvazhinakh // Kriosfera Zemli. - 2011. - T. 15. - № 2. - P. 65-69.

3. Nakoryakov V.E., Misyura P.Ya. The features of self-preservation for hydrate systems with methane // Chemical Engineering Science. - 2013. - V. 104. - P. 1-9.

4. Misyura P.Ya. Effect of heat transfer on the kinetics of methane hydrate dissociation // Chemical Physics Letterp. - 2013. - V. 583. - P. 34-37.

5. Зельдович Я.Б. К теории реакции на пористом или порошкообразном материале // Журнал физической химии. - 1939. - Т. 13. - № 2. - С. 161-168.

   Zeldovich Ya.B. K teorii reaktsii na poristom ili poroshkoobraznom materiale // Zhurnal fizicheskoy khimii. - 1939. - T. 13. - № 2. - P. 161-168.

6. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. - Л.: Изд-во "Химия", Ленингр. отд., 1967. - 328 с.

   Aris R. Analiz protsessov v khimicheskikh reaktorakh. - L.: Izd-vo "Khimiya", Leningr. otd., 1967. - 328 p.

7. Математическая модель каталитического процесса на пористом зерне в трехфазной системе газ-жидкость-твердое / М.Г. Слинько, В.А. Кириллов, И.А. Михайлова, С.И. Фадеев // ДАН. - 2001. - Т. 376. - № 2. - С. 219-223.

   Matematicheskaya model kataliticheskogo protsessa na poristom zerne v trekhfaznoy sisteme gaz-

zhidkost-tverdoe / M.G. Slinko, V.A. Kirillov, I.A. Mikhaylova, P.I. Fadeev // DAN. - 2001. - T. 376. - № 2. - P. 219-223.

8. Simons G.A. Char gasification: Part I. Transport model // Combustion Science and Technology. - 1979. - V. 20. - P. 107-116.
9. Phuoc T.X., Durbetaki P. Heat and mass transfer analysis of a coal particle undergoing pyrolysis // International Journal of Heat and Mass Transfer. - 1987. - V. 30. - No. 11. - P. 2331-2339.
10. Kinetics of methane hydrate decomposition / H.C. Kim, P.R. Bishnoi, R.A. Heidemann, P.P.H. Rizvi // Chemical Engineering Science. - 1987. - V. 42. - No. 7. - P. 1645-1653.
11. Быков В.И., Цыбенова С.Б. Динамика фазовых переходов первого рода // ДАН. - 2009. - Т. 429. - № 3. - С. 347-349.

Bykov V.I., Tsybenova P.B. Dinamika fazovykh perekhodov pervogo roda // DAN. - 2009. - T. 429. - № 3. - P. 347-349.

12. Механика образования гидратов в газовых потока / Отв. ред. Б.А. Красовицкий. - Новосибирск: Наука, 1976. - 157 с.

Mekhanika obrazovaniya gidratov v gazovykh potoka / Otv. red. B.A. Krasovitskiy. - Novosibirsk: Nauka, 1976. - 157 p.

13. Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы. - Л.: Химия, 1979. - 176 с.

Aerov M.E., Todes O.M., Narinskiy D.A. Apparaty so statsionarnym zernistym sloem: Gidravlicheskie i teplovye osnovy raboty. - L.: Khimiya, 1979. - 176 p.

© Донской И.Г., Мисюра С.Я.