

О теории разложения метастабильного газогидрата при положительной температуре

Тазетдинов Б.И

Бирская государственная социально-педагогическая академия, Бирск

Рассмотрен процесс разложения газогидрата метана при атмосферном давлении, находящегося в перегретом состоянии по отношению к равновесной температуре $T_s = 193$ К при положительных значениях температур ($T > 273$ К). В области положительных температур принято, что скорость разложения определяется интенсивностью потока тепла через стекающий слой водяной пленки, образованной за счет разложения гидрата. Расчеты проводились при различных начальных и граничных температурах, результаты которых анализировались и сопоставлялись применительно к имеющимся экспериментальным данным.

Большой интерес к газогидратной тематике связан с высокой энергоемкостью, глобальной экологической значимостью и другими важными свойствами этих соединений. В работе [1] описан процесс разложения образцов газогидрата, находящегося в перегретом состоянии по отношению к равновесной температуре $T_s = 193$ К при значении давления $p = 0.1$ МПа (рис. 1) В частности, при положительных температурах ($T > 273$ К) разложение гидрата сопровождается образованием пленки воды, стекающей с поверхности гидрата. Скорее всего основным фактором, определяющим темп разложения гидрата, является поступление тепла к фронтальной поверхности разложения гидрата через слой стекающей воды.

При разложении частицы гидрата, находящейся в окружении газа с положительной температурой, необходимо учесть тепловое сопротивление стекающей воды с твердой поверхности, образовавшейся из-за разложения гидрата. Стекающая пленка будет способствовать усилению теплопередачи к частице гидрата от внешней среды. При вертикальном расположении частицы гидрата в плане учета теплообмена можно воспользоваться решением задачи о пленочном стекании жидкости по плоской вертикальной поверхности.

Рассмотрим процесс разложения частицы гидрата цилиндрической формы, поставленной вертикально, высота которой значительно больше ее диаметра. Для описания этого процесса запишем уравнения теплопроводности для гидрата и сохранения массы для стекающей воды, образовавшейся за счет

разложения гидрата:

$$\rho_H c_H \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \lambda_H \frac{\partial T}{\partial r}), \quad (1)$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial hw}{\partial z} = \frac{j_l}{\rho_l}, j_l = (1 - G)j_H, \quad (2)$$

где h — толщина водяной пленки; w — среднеобъемная скорость стекания; j_l — интенсивность парообразования воды, отнесенная на единицу площади твердой фазы; ρ_H , c_H , λ_H — плотность, теплоемкость, теплопроводность газогидрата; G — массовая доля газа в гидрате.

Будем считать, что с момента времени $t > 0$ со стороны газа поддерживается постоянная температура T_e , в результате чего происходит разложение гидрата. С учетом стекающей водяной пленки на границе вода-гидрат запишем условие баланса тепла:

$$\lambda_H \frac{\partial T}{\partial r} + q^{(+)} = \rho_H^0 l_H \dot{r}_\sigma, \quad (3)$$

где l_H — теплота разложения гидрата; \dot{r}_σ — скорость движения фронта разложения.

Интенсивность образования воды, в свою очередь, можем определить из условия теплового баланса:

$$j_l = \frac{q^{(+)} - q^{(-)}}{l_l} \left(l_l = \frac{l_H}{(1 - G)} \right), \quad (4)$$

здесь $q^{(+)}$, $q^{(-)}$ — тепловые потоки на поверхности между водой и твердой фазой; l_l — удельная теплота образования воды, отнесенная на единицу ее

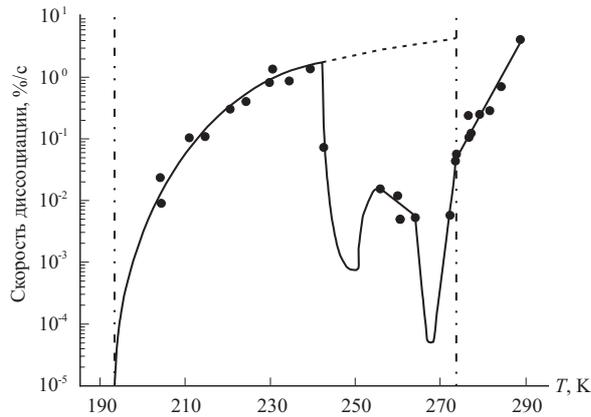


Рис. 1. Экспериментальные данные для зависимости скорости диссоциации метанового гидрата от температуры при 0.1 МПа, полученные Л. Штерн и др. [1] (залитые значки — экспериментальные данные разложения в изотермических условиях)

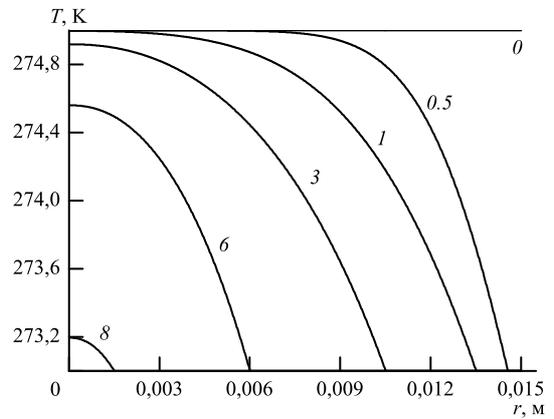


Рис. 2. Эволюция полей температуры вертикально поставленного образца газогидрата для 0, 0.5, 1, 3, 6, 8 мин

массы. Принимая, что разложение гидрата происходит в основном за счет теплового потока со стороны воды ($q^{(+)} \gg q^{(-)}$), тепловой поток со стороны жидкости зададим следующим образом:

$$q^{(+)} = \tilde{\chi}(T_e - T_\sigma). \tag{5}$$

Здесь T_σ — температура на границе раздела вода-гидрат; $\tilde{\chi}$ — среднее значение коэффициента теплопередачи воды.

Начальные и граничные условия примем в виде:

$$t = 0, r > 0 : T(r, 0) = T_0,$$

$$t > 0, r = 0 : \frac{\partial T}{\partial r} = 0.$$

Среднее значение коэффициента теплопередачи воды найдено следующим образом:

$$\tilde{\chi} = \frac{1}{L} \int_0^L \chi(z) dz, \chi(z) = \frac{\lambda_l}{h}, \tag{6}$$

где L — высота образца газогидрата; h — толщина пленки воды; χ , λ_l — коэффициент теплопередачи и теплопроводность воды.

Для среднеобъемной скорости w в уравнении (1) будем использовать решение известной задачи о пленочном стекании вязкой жидкости под действием силы тяжести [2]. Тогда, согласно этому решению, можем записать

$$w = \frac{gh^2}{3\nu_l}, \tag{7}$$

где g и ν_l — ускорение силы тяжести и кинематическая вязкость воды. При установившемся режиме первое слагаемое в левой части уравнения (2) равно нулю ($\partial h / \partial t = 0$). Полагая $h = 0$ ($z = 0$), из (2) с учетом (4)–(7) получим

$$h = \left(\frac{12(1 - G)\lambda_l \nu_l \Delta T z}{l_H \rho_l^0 g} \right)^{1/4}. \tag{8}$$

Массовый выход газа можно определить по следующей формуле

$$M_g = \pi (a^2 - r_\sigma^2) L \rho_l^0 \alpha_g G.$$

Численные эксперименты в данной работе проводились со следующими геометрическими и теплофизическими параметрами: $a = 1.5$ см, $L = 9$ см, $\rho_H^0 = 910$ кг/м³, $\rho_l^0 = 1000$ кг/м³, $c_H = 2044$ Дж/(кг·К), $\lambda_H = 0.5$ Вт/(м·К), $\lambda_l = 0.556$ Вт/(м·К), $l_H = 5 \times 10^5$ Дж/кг, $\nu_H = 10^5$ м²/с, $G = 0.12$.

На рис. 2 представлены распределения температуры для разлагающегося образца гидрата на воду и газ при ее начальном и граничном значении $T_e = T_0 = 275$ К. Температура на границе разложения ($r = r_\sigma$) принята равной температуре плавления льда ($T_\sigma = 273$ К).

На рис. 3 представлен массовый выход газа из вертикально поставленного образца газогидрата при различных значениях температуры $T_e = T_0 = 275, 283, 287$ К.

В радиально-симметричной постановке построена математическая модель, описывающая процесс разложения метастабильного образца газогидрата.

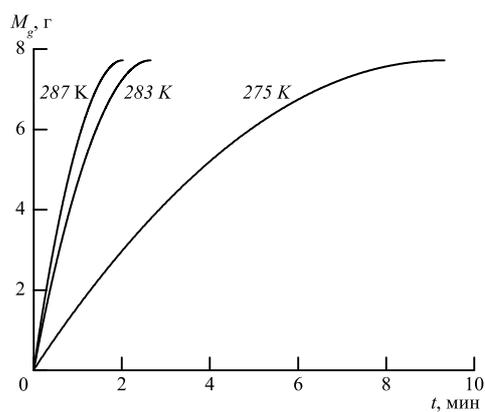


Рис. 3. Законы выхода газа из состава газогидрата при значениях граничной и начальной температуры 275, 283, 287 К

Установлено, что в процессе разложения газогидрата стекающая пленка способствует усилению теплопередачи к частице гидрата от внешней среды. Численные расчеты сравнивались с экспериментальными данными [1], которые подтвердили адекватность построенной математической модели.

Список литературы

- [1] Laura A. Stern, Susan Circone, Stephen H. Kirby, and William B. Durham Temperature, pressure, and compositional effects on anomalous or <self> preservation of gas hydrates // Proc. Of the 4th. intern. Conf. on Gas Hydrates. Yokohama, Japan. 2002. P. 673–677.
- [2] Кутателадзе С.С., Накоряков В.Е. Теплообмен и волны в газожидкостных системах. Новосибирск: Изд-во Наука, 1984. 302 с.