Міністерство освіти і науки України
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

Національна Академія наук України
Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Кутний Богдан Андрійович

УДК 532.694+536.422+536.24

ДИСЕРТАЦІЯ

РОЗВИТОК ТЕОРІЇ ТЕПЛОМАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТА ДИСОЦІАЦІЇ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика
Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня _доктора технічних наук_____

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____Б. А. Кутний
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий консультант Павленко Анатолій Михайлович, доктор технічних наук, професор.

Харків – 2020

АНОТАЦІЯ

Кутний Б. А. Розвиток теорії тепломасообмінних процесів при кристалізації та дисоціації газових гідратів – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.14.06 – «Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика» (144 – Теплоенергетика). – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ; інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного, Харків, 2020.

Дисертація присвячена комплексному вирішенню проблем синтезу та дисоціації газових гідратів. В роботі обґрунтовано перспективність вдосконалення технологій синтезу та дисоціації газових гідратів. Окреслено шляхи вдосконалення технології синтезу газових гідратів шляхом комплексного урахування таких факторів, як: створення розвиненої міжфазної поверхні, підтримання оптимальних термобаричних умов та ефективного відведення теплоти від міжфазної поверхні. Сформульовано чинники, які потребують урахування в математичному моделюванні утворення газогідратів на поверхні осцилюючих газопарових бульбашок.

Розглянуто питання дисоціації газових гідратів, які є складовою комплексного підходу до розвитку газогідратних технологій, зокрема для зберігання та транспортування газогідратів у нерівноважних умовах. Аналіз робіт присвячених самоконсервації газових гідратів виявив відсутність теплофізичного обґрунтування цього явища. Встановлено, що вдосконалення технологій дисоціації газогідратів потребує детального вивчення теплофізичних процесів, які відбуваються на поверхні та в товщі шару газогідрату при поверхневому та об’ємному підведенні теплоти.

Розглянуто відомі способи руйнування газогідратних пробок в газопроводах та свердловинах. Встановлено, що з цією метою можна застосувати перспективний метод надвисокочастотного електромагнітного випромінення,

проте, існуючі розробки, які гуртуються на 1-но модовому режимі розповсюдження електромагнітних хвиль у трубопроводі обмежені невеликою дальністю дії. Встановлено, що технологія дисоціації газогідратів під впливом об'ємних джерел теплоти потребує вдосконалення. Висунуто гіпотезу про можливість застосування заморожених газових емульсій для транспортування та тривалого зберігання скраплених газів.

Для моделювання процесу синтезу газогідратів розроблено універсальну математичну модель динаміки одиночної газопарової бульбашки, яка враховує фазоперехідні та теплообмінні процеси у рідині, на міжфазній поверхні та у газовій фазі. Для розрахунку термодинамічних процесів осцилюючої газопарової бульбашки розроблено комп'ютерну програму, робота якої ґрунтується на розв'язку систем диференційних рівнянь методом Рунге-Кутта зі змінним часовим кроком та методі скінчених елементів з можливістю динамічного згущення сітки. Для розв'язку задачі Стефана застосовано метод ловлення фронту у вузол зі змінними теплофізичними характеристиками.

Аналіз результатів чисельного моделювання фазоперехідних процесів на поверхні осцилюючої бульбашки підтвердив коректність роботи математичної моделі. Розраховано резонансні частоти осциляцій газових бульбашках різного розміру та визначено їх термодинамічні характеристики.

Експериментально доведено існування резонансу бульбашок на розрахункових частотах та вперше отримано новий вид бульбашок - «мультибульбашку», яка дозволяє збільшити площу міжфазної поверхні у 500-600 разів. Вивчено особливості поведінки бульбашок під час резонансу і проаналізовано вплив теплофізичних параметрів на динамічні характеристики газопарових бульбашок. Показано, що застосування поверхнево-активних речовин у три рази розширює частотний діапазон утворення мультибульбашок та збільшує площу міжфазної поверхні у 250-300 тисяч разів.

На основі експериментальних досліджень отримано кількісний опис питомого масообміну в умовах гідратоутворення: для режиму вільної дифузії, при дії повільних та швидкісних мішалок. Встановлено, що головними

чинниками інтенсифікації масообміну при гідратоутворенні є: збільшення площі міжфазної поверхні та інтенсифікація відбору теплоти з зони реакції.

За допомогою експериментальних досліджень доведена подвійна дія поверхнево-активних речовин в процесах гідратоутворення. Встановлено, що підвищення концентрації сурфактантів у рідині зменшує питому інтенсивність масообміну на міжфазній поверхні. Позитивним впливом цих речовин є збільшення площі міжфазної поверхні за рахунок утворення та збільшення тривалості існування більшої кількості бульбашок меншого розміру.

Встановлено, що газова бульбашка має два періоди гідратоутворення: період початкового прогрівання і період стабільної температури. Максимальна швидкість утворення гідратів спостерігається у період прогрівання газу в бульбашці. Цей період є найбільш продуктивним, проте має малу тривалість. Основна частина гідрату утворюється в періоді стабільної температури за рахунок відведення теплоти у зовнішні шари рідини. Зниження температури газу в бульбашці інтенсифікує процес гідратоутворення, проте має свою межу, при якій починається обмерзання міжфазної поверхні.

Аналіз розподілу температур у товщі шарів рідини, що оточує газову бульбашку діаметром 1 мм, показує швидке проникнення теплової хвилі на глибину 0,3 мкм. Потім швидкість руху теплової хвилі сповільнюється, і за 200 мкс вона досягає глибини 1,2 мкм. У той же час процес гідратоутворення відбувається лише у шарі рідини товщиною близько 0,01 мкм.

Результати математичного моделювання показали, що у різних вуглеводневих газів процес гідратоутворення відбувається схожим чином, але з різною швидкістю. Зокрема, при рівності розміру бульбашок та перепаду температур швидкість утворення гідрату метану приблизно у 8 разів більша, аніж у пропану, і в 9 разів більша, ніж в ізобутану.

Розглянуто різні шляхи відводу теплоти з міжфазної поверхні під час гідратоутворення. Проаналізовано теплообмінні процеси на зовнішній, внутрішній поверхні та в газовому середовищі бульбашок різного розміру. Встановлено, що самим повільним є процес передачі теплоти усередині газової

фази бульбашки. Розглянуто масообмінні процеси між газом і рідиною в барботажних колонах та проаналізовано розрахункові залежності. Розглянуто гідравлічний режим газової фази барбортера при застосуванні щілястої насадки та отримано формули для визначення необхідної товщини насадки за умови досягнення заданого охолодження газу за рахунок ефекту Джоуля –Томсона.

Розроблено методику розрахунку барботажного апарату з щілястою насадкою для отримання газогідрату. Зібрано дослідну установку такого апарату та виконано експериментальні дослідження для умов синтезу гідрату пропану. Порівняння результатів розрахунку з експериментальними даними показало їх добру збіжність. Для інтенсифікації синтезу газогідратів запропоновано критерій оптимізації теплових та масообмінних процесів на міжфазній поверхні бульбашки. Експериментальні дослідження гідратоутворення в барботажному режимі дозволили покращити технологію синтезу газогідрату та встановити кількісні зв’язки впливу термобаричних умов та концентрації поверхнево-активних речовин на його газовміст.

Вперше встановлено нелінійний характер розподілу температур у глибині дисоціюючого газогідратного масиву та з’ясовано його теплофізичну природу. Розроблено математичну модель для розрахунку розкладання газових гідратів в нерівноважних умовах. Також встановлено, що причиною ефекту самоконсервації газогідратів є дія внутрішніх стоків теплоти, які виникають при частковій дисоціації газогідрату. Розкрито залежності, які визначають умови виникнення явища самоконсервації та запропоновано критерій дисоціації газових гідратів.

Важливим аспектом газогідратних технологій є зберігання гідратів в гідратосховищах в нерівноважних умовах. Вдосконалено методику розрахунку опору теплопередачі теплоізолюючого шару шатра гідратосховища шляхом урахування об’ємних стоків теплоти у гідраті та умов дотримання його самоконсервації. Розроблено методику визначення річних втрат газу при зберіганні газогідрату у нерівноважних умовах.

Експериментальним шляхом встановлено закономірності дисоціації газогідратного масиву в умовах опромінення надвисокочастотним електромагнітним випромінюванням. Розроблено математичну модель дисоціації газогідрату у трубопроводі круглого поперечного перерізу яка враховує неоднорідність розміщення газогідрату, багатомодовість електромагнітного випромінення, функціональну залежність стоків теплоти у газогідраті від його температури. Для виконання розрахунків за запропонованою математичною моделлю розроблено комп'ютерну програму. Показано, що НВЧ випромінення потужністю 10 кВт у двохмодовому режимі може руйнувати газогідратні пробки загальною довжиною 240 м у трубопроводі з внутрішнім діаметром 100 мм за 14 днів, що приблизно у 1,5 рази більше ніж в одномодовому режимі. Доведено переваги застосування багатомодового режиму надвисокочастотного випромінення для оперативного усунення газогідратних пробок у сталевих газопроводах.

Результати дисертаційної роботи застосовано у наукових дослідженнях Полтавської гравіметричної обсерваторії Інституту геофізики імені С. І. Субботіна НАН України, впроваджено в навчальний процес у Національному університеті «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка» та Івано-Франківському національному університеті нафти і газу та впроваджено у виробництво в Полтавському управлінні бурових робіт Укрбургазу.

Ключові слова: газові гідрати, динаміка бульбашок, дисоціація газогідратів, енергозбереження, математичні моделі, синтез газогідратів, тепломасообмін, фазові переходи,.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

Монографії

1. Кутний Б.А. Термодинамічні основи синтезу газових гідратів: монографія. Івано-Франківськ: видавництво ІФНТУНГ, 2019. – 230 с. ISBN 978-966-694-337-1.

2. Kutny B. Optimization of centralized heat supply of buildings in conditions of program supply of heat / B. Kutny // The special aspects energy and resource saving / B.Kutny. – Oradea: Oradea University Press, 2015. – P. 123–163. ISBN 978-606-10-1625-9.

Статті у фахових виданнях

3. Kutnyi B. Results of experimental studies into the dynamics of mass-exchange processes during synthesis of propane hydrate. / B. Kutnyi, A. Pavlenko, Y. Holik // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2019. №4/6 (100). P.16–24. 10.15587/1729-4061.2019.174555.

4. Pavlenko A. Research into resonance phenomena in gas-vapor bubbles / A. Pavlenko, B. Kutnyi, T. Kugaevska // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. №1/5 (91). P. 39–47.

5. Pavlenko A. A study of phase transition processes features in liquid-gas systems/ A. Pavlenko, B. Kutnyi, N. Abdullah // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. №4/5 (88). P. 43–50.

6. Pavlenko A. Study of the effect of thermobaric conditions on the process of formation of propane hydrate / A. Pavlenko, B. Kutnyi, Yu. Holik // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. №5/5 (89). P. 43–50.

7. Павленко А.М. Аналіз умов утворення і дисоціації газових гідратів/ А.М. Павленко, Б.А. Кутний, Н.М. Абдуллах // Вісник приазовського державного технічного університету. Серія: Технічні науки. 2017. Вип.34. С.60–68.

8. Кутний Б. А. Аналіз впливу розміру газопарової бульбашки на процес гідратоутворення / Б. А. Кутний, А. М. Павленко, Н. М. Абдуллах // Холодильна

техніка та технологія. Розділ 2. Енергетика та енергозбереження. 2017. Т.53, №3. С. 21–28. ISSN: 2409-6792

9. Kutniy B. Mathematical modeling of the thermodynamic process gas-steam bubbles/ B.A. Kutniy, A.M. Pavlenko // Academic journal Series: Industrial machine building, civil engineering. Poltava: PoltNTU, 2018. Is. 1 (50). P. 220 – 226. ISSN 2409-9074

10. Abdullah N. Influence of external factors on the process of hydrates development in laboratory conditions / N. Abdullah, B. Kutnyi // Technology audit and production reserves. 2018. №4/1(42). P.39–45. ISSN 2226-3780

11. Кутний Б. А. Математичне моделювання фазовоперехідних процесів у газо-рідинних системах / Б. А. Кутний, А. М. Павленко // Енергетика: економіка, технології, екологія: науковий журнал. 2018. № 4. С. 105–114.

12. Kutniy B.A. Calculation of phace change heat accumulator in complex of energy efficient ventilation system/ B.A. Kutniy, B.R. Novakh // Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Academic journal. Series: Industrial Machine Building, Civil Engineering. 2019. Вип. 1 (52). P.191–196.

13. Кутний Б.А. Засипка як насадка для регенеративного теплоутилізатора витяжного повітря / Б.А.Кутний //Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПолтНТУ, 2014. Вип. 3 (42). С. 141 – 147.

14. Кутний Б.А. Математична модель тепловологісного режиму стінки зі змінними теплофізичними характеристиками / Б.А. Кутний, А.О. Борисюк // Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПолтНТУ. 2013. Т.2. Вип. 1 (36). С. 3–9.

15. Кутний Б.А. Застосування математичної моделі теплопровідної стінки зі змінними теплофізичними характеристиками/ Б.А. Кутний, Б.М. Федяй //Збірник наукових праць. Серія: галузеве машинобудування, будівництво / Полт. нац. техн. ун-т ім. Юрія Кондратюка. Полтава: ПолтНТУ, 2011. Вип. 2(30). С. 214 – 218.

16. Борщ О.Б. Розрахунок нестаціонарного теплового режиму огороджувальних конструкцій печі для випалювання цегли/ О.Б. Борщ, Б.А. Кутний // Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2011. Вип.64. С.287–292.

17. Кутний Б.А. Нестаціонарний тепловий режим щілястих матеріалів з урахуванням повітропроникнення // Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПолтНТУ, 2009. Вип.2 (24). С.201–207.

18. Кутний Б.А. Визначення швидкості танення снігу на покрівлі / Б.А. Кутний, І.В. Молька // Сучасне промислове та цивільне будівництво. Донецьк: ДонНАБА, 2009. Том 5, №4. С. 173–178.

19. Кутний Б.А. Математична модель теплопровідної стінки зі змінними теплофізичними характеристиками/ Б.А. Кутний, О.Б. Борщ // Комунальне господарство міст: Науково-техн. зб. Харків: ХНАМГ, 2011. Вип. 97. С.149–155.

20. Кутний Б.А. Аналіз особливостей розрахунку нестаціонарних теплових режимів огороджувальних конструкцій // Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПолтНТУ, 2008. Вип.21. С.106–111.

21. Кутний Б.А. Приведення багатошарових огороджуючи конструкцій до одношарових для розрахунку нестаціонарних теплових режимів // Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПДТУ, 2002. Вип.8. С.97–99.

22. Кутний Б.А. Нестаціонарний тепловий режим огороджуючих конструкцій із повітряним прошарком// Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПДТУ, 2001. Вип.7. С.107–110.

23. Кутный Б.А. Нестационарный тепловой режим многослойных ограждающих конструкций// Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2001. Вип.12. С.65–70.

Публікації, що входять до міжнародних наукометричних баз

24. Kutnyi B. Thermophysical-based effect of gas hydrates self-preservation / B. Kutnyi, A. Pavlenko, H. Koshlak // Rocznik Ochrona Srodowiska. 2020. Vol. 22, №1. P.11–23. ISSN 1506-218X

25. Abdullah N. Decomposition of Hydrates under the Action of Ultrahigh-Frequency Radiation / N. Abdullah, B. Kutnyi, M. Leshchenko, L. Shumska. // International Journal of Engineering & Technology. 2018. №7 (4.8). P. 7–16. DOI:10.14419/ijet.v7i4.8.27206

26. Kutnyi B.A. Termotechnical characteristics determination of enclosing structures for hydrates storage / B.A. Kutnyi // International Journal of Engineering & Technology. 2018. №7 (3.2). P.510–515

27. Kutnyi B. Experimental researches of the mass-exchange processes dynamics in the propane hydrate synthesis/ B. Kutnyi, A. Pavlenko // Journal of New Technologies in Environmental Science. 2019. Vol.3, №2. P.76–83. ISSN 2544-7017

28. Pavlenko A. The phenomenon of resonance in gas-steam bubbles / A. Pavlenko, B. Kutnyi, N. Abdullah // Journal of New Technologies in Environmental Science. 2017. №2. P.52–60. (ISSN 2544-7017 www.jntes.tu.kielce.pl Kielce University of Technology)

29. Kutnyi B. Main features of gas hydrates / B. Kutnyi, A. Nashvan // Journal of New Technologies in Environmental Science. 2017. Vol.1, №4. P.165–170. ISSN 2544-7017

30. Kutniy B.A., Pavlenko A.M. Calculation of heat transfer in fluid around gas-vapour bubbles / Collection of scientific articles «Energy, energi saving and rational nature use», Radom Poland, 2016. №1 (6). P.44–52. ISBN 978-83-7351-808-7 / ISSN 2409-658X

31. Kutniy B.A. Mathematical model decomposition of gas hydrates / Collection of scientific articles «Energy, energi saving and rational nature use». Radom Poland. 2015. №2 (5). P.98–105. ISBN 978-83-7351-800-1 / ISSN 2409-658X

32. Kutniy B.A. Calculation of non-stationary thermal modes two-dimensional elements / Collection of scientific articles «Energy, energi saving and rational nature

use». Radom Poland. 2015. №1 (4). P.93–100. ISBN 978-83-7351-471-3 / ISSN 2409-658X.

Патенти

33. Патент на винахід 121772 UA, МПК B01F 3/04, C10L 3/10. Спосіб отримання газових гідратів у лабораторних умовах / Абдуллах Н.М., Кутний Б.А. - № a 2017 11859; Заявл. 04.12.2017; Опубл. 27.07.2020, Бюл.№14.

34. Патент на корисну модель 125003 UA, МПК B01F 3/04, C10L 3/10. Установка для отримання газових гідратів у лабораторних умовах / Абдуллах Н.М., Кутний Б.А. - № u 2017 11833; Заявл. 04.12.2017; Опубл. 25.04.2018, Бюл.№8.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

35. Кутний Б.А. Теплопередача в рідині, яка оточує осцилюючу газопарову бульбашку / Б.А. Кутний, А.М. Павленко, Н.М. Абдуллах // Матеріли II Міжнародної науково-технічної конференції "Газогідратні технології у гірництві; нафтогазовій справі; геотехніці та енергетиці", 09-11 листопада 2016 р. Дніпро, 2016. С. 22–23.

36. Абдуллах Н.М. Дисоціація гідратів в умовах дії високочастотного випромінення // Н.М. Абдуллах, Б.А. Кутний // XI Міжнародна конференція 20-21 грудня 2018р. «Проблеми і перспективи розвитку академічної та університетської науки». Полтава: ПолтНТУ. 2018. С. 163–166.

37. Кутний Б. Резонансні явища газопарових бульбашок/ B.A. Kutnyi // Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering: II Miedzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna. Kielce (Polska): Politechnika Świętokrzyska. 2017. P. 100–107.

38. Кутний Б.А. Дослідження утворення гідрату у лабораторних умовах / Б.А. Кутний, Н.М. Абдуллах // X Міжнародна конференція 6-8 грудня 2017р. «Проблеми і перспективи розвитку академічної та університетської науки». Полтава: ПолтНТУ. 2017. С. 201–208.

39. Кутний Б.А. Розкладання газових гідратів в умовах дії надвисокочастотного випромінення / Б.А. Кутний, Н.М. Абдуллах // Збірник наукових праць І Міжнародної науково-практичної конференції «Technology, Engineering and Science – 2018», 24-25 жовтня 2018р., Лондон. 2018. С. 236–238.

40. Кутний Б.А. Визначення теплотехнічних характеристик огороджуючих конструкцій сховищ для зберігання гідратів // І міжнародна азербайджано-українська конференція, 24-25 травня 2018 р., м. Баку. С. 74–76.

41. Кутний Б.А. Результати експериментальних досліджень дифузійних процесів при синтезі гідрату пропану // Газогідрати та інші альтернативні джерела газу: Матеріали ІІІ Міжнародної науково-технічної конференції. Івано-Франківськ, 2018. С. 22–25.

42. Kutnyi B. Experimental researches of the mass-exchange processes dynamics in the propane hydrate synthesis / B. Kutnyi, A. Pavlenko //Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering: III International Scientific-Technical Conference. Kielce (Poland): Politechnika Świętokrzyska. 2019. P. 68.

43. Kutnyi B. Thermophysical-based effect of self-preservation gas hydrates / B. Kutnyi, A. Pavlenko // Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering: IV International Scientific-Technical Conference. Kielce (Poland): Politechnika Świętokrzyska. 2020. P. 21–22.

ANNOTATION

Kutny B.A. Development of the theory of heat and mass transfer processes during crystallization and dissociation of gas hydrates – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for doctor degree of technical sciences by specialty 05.14.06 – Technical thermophysics and industrial thermal power engineering (144 – Heat power engineering). – Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk; A. Pidgorny Institute of Mechanical Engineering Problems of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2020.

The dissertation is devoted to the complex decision of problems of synthesis and dissociation of gas hydrates. The paper substantiates the prospects of improving the technologies of synthesis and dissociation of gas hydrates. Ways to improve the technology of synthesis of gas hydrates by comprehensive consideration of such factors as: creation of a developed interfacial surface, maintenance of optimal thermobaric conditions and efficient heat removal from the interfacial surface are outlined. Factors that need to be taken into account in the mathematical modeling of gas hydrate formation on the surface of oscillating gas-steam bubbles are formulated.

The issues of dissociation of gas hydrates, which are a component of an integrated approach to the development of gas hydrate technologies, in particular for storage and transportation of gas hydrates in nonequilibrium conditions, are considered. The analysis of works devoted to self-preservation of gas hydrates revealed the absence of thermophysical substantiation of this phenomenon. It is established that the improvement of gas hydrate dissociation technologies requires a detailed study of thermophysical processes that occur on the surface and in the thickness of the gas hydrate layer during surface and volumetric heat supply.

Known methods of destruction of gas hydrate plugs in gas pipelines and wells are considered. It is established that for this purpose it is possible to apply the perspective method of ultrahigh-frequency electromagnetic radiation, however, the existing developments which are grouped on a 1-mode mode of propagation of electromagnetic

waves in the pipeline are limited by short range. It is established that the technology of dissociation of gas hydrates under the influence of bulk heat sources needs to be improved. The hypothesis of the possibility of using frozen gas emulsions for transportation and long-term storage of liquefied gases.

To model the process of synthesis of gas hydrates, a universal mathematical model of the dynamics of a single gas-vapor bubble has been developed, which takes into account the phase transition and heat exchange processes in the liquid, on the interfacial surface and in the gas phase. To calculate the thermodynamic processes of the oscillating gas-bubble, a computer program is developed, the work of which is based on the solution of systems of differential equations by Runge-Kutta method with variable time step and finite element method with the possibility of dynamic grid thickening. To solve Stefan's problem, the method of catching the front into a node with variable thermophysical characteristics was used.

Analysis of the results of numerical simulation of phase transitions on the surface of the oscillating bubble confirmed the correctness of the mathematical model. The possibility of resonance in gas-bubble bubbles of different sizes is established and their thermodynamic parameters are determined.

The existence of resonance of bubbles at calculated frequencies has been experimentally proved and a new type of bubbles has been obtained for the first time - a “multi-bubble”, which allows to increase the interfacial surface area by 500-600 times. The peculiarities of the behavior of bubbles during resonance are studied and the influence of thermophysical parameters on the dynamic characteristics of gas-steam bubbles is analyzed. It is shown that the use of surfactants three times expands the frequency range of multi-bubble formation and increases the interfacial surface area by 250-300 thousand times.

On the basis of experimental researches the quantitative description of specific mass transfer in the conditions of hydrate formation is received: for a mode of free diffusion, at action of slow and high-speed stirrers. It is established that the main factors of intensification of mass transfer during hydrate formation are: increase of the interfacial surface area and intensification of heat extraction from the reaction zone.

With the help of experimental studies, the double action of surfactants in the processes of hydrate formation has been proved. It was found that increasing the concentration of surfactants in the liquid reduces the specific intensity of mass transfer on the interfacial surface. The positive effect of these substances is to increase the area of the interfacial surface due to the formation and increase in the duration of the existence of more bubbles of smaller size.

It is established that the gas bubble has two periods of hydration: the period of initial heating and the period of stable temperature. The maximum rate of hydrate formation is observed during the heating of the gas in the bubble. This period is the most productive, but has a short duration. The main part of the hydrate is formed in a period of stable temperature due to heat dissipation in the outer layers of the liquid. The decrease in gas temperature in the bubble intensifies the process of hydrate formation, but has its limit at which icing of the interfacial surface begins.

Analysis of the temperature distribution in the thickness of the layers of liquid surrounding the bubble shows the rapid penetration of the heat wave to a depth of 0.3 μm. Then the speed of the heat wave slows down, and at 200 μs it reaches a depth of 1.2 μm. At the same time, the process of hydration formation occurs only in a layer of liquid with a thickness of about 0.01 μm.

The results of mathematical modeling showed that in different hydrocarbon gases the process of hydrate formation occurs in a similar way, but at different speeds. In particular, when the size of the bubbles and the temperature difference are equal, the rate of formation of methane hydrate is approximately 8 times higher than that of propane, and 9 times higher than that of isobutane.

Different ways of heat removal from the interfacial surface during hydrate formation are considered. Heat exchange processes on the outer, inner surface and in the gaseous medium of bubbles of different sizes are analyzed. It is established that the slowest process of heat transfer inside the gas phase of the bubble. The mass transfer processes between gas and liquid in bubble columns are considered and the calculated dependences are analyzed. The hydraulic regime of the gas phase of the barborter using

a slotted nozzle is considered and the formulas for determining the required nozzle thickness under the condition of achieving a given gas cooling due to the Joule – Thomson effect are obtained.

A method for calculating a bubble apparatus with a slotted nozzle for obtaining gas hydrate has been developed. An experimental setup of such an apparatus was assembled and experimental studies were performed for the conditions of propane hydrate synthesis. Comparison of the calculation results with experimental data showed their good convergence. To intensify the synthesis of gas hydrates, a criterion for optimizing heat and mass transfer processes on the interfacial surface of the bubble is proposed. Experimental studies of hydrate formation in the bubbling mode allowed to improve the technology of gas hydrate synthesis and to establish quantitative relationships between the effect of thermobaric conditions and the concentration of surfactants on its gas content.

For the first time, the nonlinear nature of the temperature distribution in the depth of the dissociating gas hydrate massif was established and its thermophysical nature was elucidated. A mathematical model for calculating the decomposition of gas hydrates in nonequilibrium conditions has been developed. It is also established that the cause of the effect of self-preservation of gas hydrates is the action of internal heat runoff, which occurs during partial dissociation of gas hydrate. The dependences that determine the conditions of occurrence of the phenomenon of self-preservation are revealed and the criterion of dissociation of gas hydrates is offered.

An important aspect of gas hydrate technologies is the storage of hydrates in storage facilities in non-equilibrium conditions. The method of calculating the heat transfer resistance of the heat-insulating layer of the hydraulic storage tent has been improved by taking into account the volumetric heat fluxes in the hydrate and the conditions of its self-preservation. A method for determining the annual gas losses during storage of gas hydrate in nonequilibrium conditions has been developed.

The regularities of dissociation of the gas hydrate massif under the conditions of irradiation with ultrahigh-frequency electromagnetic radiation have been established experimentally. A mathematical model of gas hydrate dissociation in a pipeline of

round cross section has been developed, which takes into account the heterogeneity of gas hydrate placement, multimode mode of electromagnetic radiation, functional dependence of heat runoff in gas hydrate on its temperature. A computer program has been developed to perform calculations according to the proposed mathematical model. It is shown that microwave radiation with a power of 10 kW in two-mode mode can destroy gas hydrate plugs with a total length of 240 m in a pipeline with an inner diameter of 100 mm in 14 days, which is approximately 1.5 times more than in single-mode mode. The advantages of using multimode mode of ultrahigh-frequency radiation for operative elimination of gas hydrate plugs in steel gas pipelines are proved.

For transportation and long-term storage of liquefied gases, the technology of production of frozen gas emulsions has been developed, which have advantages over gas hydrates and gas cylinder installations: they require ten times less cold consumption and three times more gas content than gas hydrates; do not require metal cylinders and do not dissociate at temperatures below 0 ° C.

The results of the dissertation were used in the research of Poltava Gravimetric Observatory of the SI Subbotin Institute of Geophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine, introduced into the educational process at the National University "Poltava Polytechnic named after Yuri Kondratyuk" and Ivano-Frankivsk National University of Oil and Gas Production and put into production at the Poltava Drilling Department of Ukrburgaz.

Key words: gas hydrates, energy saving, mathematical models, heat and mass transfer, phase transitions, bubble dynamics, synthesis of gas hydrates, dissociation of gas hydrates.

LIST OF APPLICANT'S PUBLICATIONS

Scientific works in which the main scientific results of the dissertation are published

Monographs

1. Кутний Б.А. Термодинамічні основи синтезу газових гідратів: монографія. Івано-Франківськ: видавництво ІФНТУНГ, 2019. – 230 с. ISBN 978-966-694-337-1.

2. Kutny B. Optimization of centralized heat supply of buildings in conditions of program supply of heat / B. Kutny // The special aspects energy and resource saving / B.Kutny. – Oradea: Oradea University Press, 2015. – P. 123–163. ISBN 978-606-10-1625-9.

Articles in professional publications

3. Kutnyi B. Results of experimental studies into the dynamics of mass-exchange processes during synthesis of propane hydrate. / B. Kutnyi, A. Pavlenko, Y. Holik // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2019. №4/6 (100). P.16–24. 10.15587/1729-4061.2019.174555.

4. Pavlenko A. Research into resonance phenomena in gas-vapor bubbles / A. Pavlenko, B. Kutnyi, T. Kugaevska // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. №1/5 (91). P. 39–47.

5. Pavlenko A. A study of phase transition processes features in liquid-gas systems/ A. Pavlenko, B. Kutnyi, N. Abdullah // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. №4/5 (88). P. 43–50.

6. Pavlenko A. Study of the effect of thermobaric conditions on the process of formation of propane hydrate / A. Pavlenko, B. Kutnyi, Yu. Holik // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. №5/5 (89). P. 43–50.

7. Павленко А.М. Аналіз умов утворення і дисоціації газових гідратів/ А.М. Павленко, Б.А. Кутний, Н.М. Абдуллах // Вісник приазовського державного технічного університету. Серія: Технічні науки. 2017. Вип.34. С.60–68.

8. Кутний Б. А. Аналіз впливу розміру газопарової бульбашки на процес гідратоутворення / Б. А. Кутний, А. М. Павленко, Н. М. Абдуллах // Холодильна

техніка та технологія. Розділ 2. Енергетика та енергозбереження. 2017. Т.53, №3. С. 21–28. ISSN: 2409-6792

9. Kutniy B. Mathematical modeling of the thermodynamic process gas-steam bubbles/ B.A. Kutniy, A.M. Pavlenko // Academic journal Series: Industrial machine building, civil engineering. Poltava: PoltNTU, 2018. Is. 1 (50). P. 220 – 226. ISSN 2409-9074

10. Abdullah N. Influence of external factors on the process of hydrates development in laboratory conditions / N. Abdullah, B. Kutnyi // Technology audit and production reserves. 2018. №4/1(42). P.39–45. ISSN 2226-3780

11. Кутний Б. А. Математичне моделювання фазовоперехідних процесів у газо-рідинних системах / Б. А. Кутний, А. М. Павленко // Енергетика: економіка, технології, екологія: науковий журнал. 2018. № 4. С. 105–114.

12. Kutniy B.A. Calculation of phace change heat accumulator in complex of energy efficient ventilation system/ B.A. Kutniy, B.R. Novakh // Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Academic journal. Series: Industrial Machine Building, Civil Engineering. 2019. Вип. 1 (52). P.191–196.

13. Кутний Б.А. Засипка як насадка для регенеративного теплоутилізатора витяжного повітря / Б.А.Кутний //Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПолтНТУ, 2014. Вип. 3 (42). С. 141 – 147.

14. Кутний Б.А. Математична модель тепловологісного режиму стінки зі змінними теплофізичними характеристиками / Б.А. Кутний, А.О. Борисюк // Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПолтНТУ. 2013. Т.2. Вип. 1 (36). С. 3–9.

15. Кутний Б.А. Застосування математичної моделі теплопровідної стінки зі змінними теплофізичними характеристиками/ Б.А. Кутний, Б.М. Федяй //Збірник наукових праць. Серія: галузеве машинобудування, будівництво / Полт. нац. техн. ун-т ім. Юрія Кондратюка. Полтава: ПолтНТУ, 2011. Вип. 2(30). С. 214 – 218.

16. Борщ О.Б. Розрахунок нестаціонарного теплового режиму огороджувальних конструкцій печі для випалювання цегли/ О.Б. Борщ, Б.А. Кутний // Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2011. Вип.64. С.287–292.

17. Кутний Б.А. Нестаціонарний тепловий режим щілястих матеріалів з урахуванням повітропроникнення // Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПолтНТУ, 2009. Вип.2 (24). С.201–207.

18. Кутний Б.А. Визначення швидкості танення снігу на покрівлі / Б.А. Кутний, І.В. Молька // Сучасне промислове та цивільне будівництво. Донецьк: ДонНАБА, 2009. Том 5, №4. С. 173–178.

19. Кутний Б.А. Математична модель теплопровідної стінки зі змінними теплофізичними характеристиками/ Б.А. Кутний, О.Б. Борщ // Комунальне господарство міст: Науково-техн. зб. Харків: ХНАМГ, 2011. Вип. 97. С.149–155.

20. Кутний Б.А. Аналіз особливостей розрахунку нестаціонарних теплових режимів огороджувальних конструкцій // Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПолтНТУ, 2008. Вип.21. С.106–111.

21. Кутний Б.А. Приведення багатошарових огороджуючи конструкцій до одношарових для розрахунку нестаціонарних теплових режимів // Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПДТУ, 2002. Вип.8. С.97–99.

22. Кутний Б.А. Нестаціонарний тепловий режим огороджуючих конструкцій із повітряним прошарком// Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПДТУ, 2001. Вип.7. С.107–110.

23. Кутный Б.А. Нестационарный тепловой режим многослойных ограждающих конструкций// Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2001. Вип.12. С.65–70.

Publications included in international scientometric databases

24. Kutnyi B. Thermophysical-based effect of gas hydrates self-preservation / B. Kutnyi, A. Pavlenko, H. Koshlak // Rocznik Ochrona Srodowiska. 2020. Vol. 22, №1. P.11–23. ISSN 1506-218X

25. Abdullah N. Decomposition of Hydrates under the Action of Ultrahigh-Frequency Radiation / N. Abdullah, B. Kutnyi, M. Leshchenko, L. Shumska. // International Journal of Engineering & Technology. 2018. №7 (4.8). P. 7–16. DOI:10.14419/ijet.v7i4.8.27206

26. Kutnyi B.A. Termotechnical characteristics determination of enclosing structures for hydrates storage / B.A. Kutnyi // International Journal of Engineering & Technology. 2018. №7 (3.2). P.510–515.

27. Kutnyi B. Experimental researches of the mass-exchange processes dynamics in the propane hydrate synthesis/ B. Kutnyi, A. Pavlenko // Journal of New Technologies in Environmental Science. 2019. Vol.3, №2. P.76–83. ISSN 2544-7017

28. Pavlenko A. The phenomenon of resonance in gas-steam bubbles / A. Pavlenko, B. Kutnyi, N. Abdullah // Journal of New Technologies in Environmental Science. 2017. №2. P.52–60. (ISSN 2544-7017 www.jntes.tu.kielce.pl Kielce University of Technology)

29. Kutnyi B. Main features of gas hydrates / B. Kutnyi, A. Nashvan // Journal of New Technologies in Environmental Science. 2017. Vol.1, №4. P.165–170. ISSN 2544-7017

30. Kutniy B.A., Pavlenko A.M. Calculation of heat transfer in fluid around gas-vapour bubbles / Collection of scientific articles «Energy, energi saving and rational nature use», Radom Poland, 2016. №1 (6). P.44–52. ISBN 978-83-7351-808-7 / ISSN 2409-658X

31. Kutniy B.A. Mathematical model decomposition of gas hydrates / Collection of scientific articles «Energy, energi saving and rational nature use». Radom Poland. 2015. №2 (5). P.98–105. ISBN 978-83-7351-800-1 / ISSN 2409-658X

32. Kutniy B.A. Calculation of non-stationary thermal modes two-dimensional elements / Collection of scientific articles «Energy, energi saving and rational nature

use». Radom Poland. 2015. №1 (4). P.93–100. ISBN 978-83-7351-471-3 / ISSN 2409-658X.

Patents

33. Патент на винахід 121772 UA, МПК B01F 3/04, C10L 3/10. Спосіб отримання газових гідратів у лабораторних умовах / Абдуллах Н.М., Кутний Б.А. - № a 2017 11859; Заявл. 04.12.2017; Опубл. 27.07.2020, Бюл.№14.

34. Патент на корисну модель 125003 UA, МПК B01F 3/04, C10L 3/10. Установка для отримання газових гідратів у лабораторних умовах / Абдуллах Н.М., Кутний Б.А. - № u 2017 11833; Заявл. 04.12.2017; Опубл. 25.04.2018, Бюл.№8.

Scientific works that certify the approbation of the dissertation materials

35. Кутний Б.А. Теплопередача в рідині, яка оточує осцилюючу газопарову бульбашку / Б.А. Кутний, А.М. Павленко, Н.М. Абдуллах // Матеріли II Міжнародної науково-технічної конференції "Газогідратні технології у гірництві; нафтогазовій справі; геотехніці та енергетиці", 09-11 листопада 2016 р. Дніпро, 2016. С. 22–23.

36. Абдуллах Н.М. Дисоціація гідратів в умовах дії високочастотного випромінення // Н.М. Абдуллах, Б.А. Кутний // XI Міжнародна конференція 20-21 грудня 2018р. «Проблеми і перспективи розвитку академічної та університетської науки». Полтава: ПолтНТУ. 2018. С. 163–166.

37. Кутний Б. Резонансні явища газопарових бульбашок/ B.A. Kutnyi // Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering: II Miedzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna. Kielce (Polska): Politechnika Świętokrzyska. 2017. P. 100–107.

38. Кутний Б.А. Дослідження утворення гідрату у лабораторних умовах / Б.А. Кутний, Н.М. Абдуллах // X Міжнародна конференція 6-8 грудня 2017р. «Проблеми і перспективи розвитку академічної та університетської науки». Полтава: ПолтНТУ. 2017. С. 201–208.

39. Кутний Б.А. Розкладання газових гідратів в умовах дії надвисокочастотного випромінення / Б.А. Кутний, Н.М. Абдуллах // Збірник наукових праць І Міжнародної науково-практичної конференції «Technology, Engineering and Science – 2018», 24-25 жовтня 2018р., Лондон. 2018. С. 236–238.

40. Кутний Б.А. Визначення теплотехнічних характеристик огороджуючих конструкцій сховищ для зберігання гідратів // І міжнародна азербайджано-українська конференція, 24-25 травня 2018 р., м. Баку. С. 74–76.

41. Кутний Б.А. Результати експериментальних досліджень дифузійних процесів при синтезі гідрату пропану // Газогідрати та інші альтернативні джерела газу: Матеріали ІІІ Міжнародної науково-технічної конференції. Івано-Франківськ, 2018. С. 22–25.

42. Kutnyi B. Experimental researches of the mass-exchange processes dynamics in the propane hydrate synthesis / B. Kutnyi, A. Pavlenko //Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering: III International Scientific-Technical Conference. Kielce (Poland): Politechnika Świętokrzyska. 2019. P. 68.

43. Kutnyi B. Thermophysical-based effect of self-preservation gas hydrates / B. Kutnyi, A. Pavlenko // Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering: IV International Scientific-Technical Conference. Kielce (Poland): Politechnika Świętokrzyska. 2020. P. 21–22.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень……..... 28

Вступ……..... 30

Розділ 1. Аналіз термодинамічної стабільності газових гідратів…… 39

1.1. Структурна стабільність газогідратів…….……... 40

1.2. Особливості термодинамічної стабільності газових гідратів…….. 46

1.3. Технології синтезу газових гідратів……..... 50

1.4. Кінетика гідратоутворення…….....……. 56

1.5. Складові математичного моделювання синтезу гідратів…….. 60

1.5.1. Рух газової бульбашки……..... 62

1.5.2. Рівняння термодинамічного стану газу……... 63

1.5.3. Тепло - і масообмінні процеси біля поверхні бульбашки…….. 65

1.5.4. Механізм дифузії ……... 68

1.5.5. Теплопередача і фазові переходи в рідині……... 70

1.6. Особливості дисоціації газових гідратів……..... 71

1.7. Висновок до розділу 1…….. 76

Список використаних джерел до розділу 1……..... 78

Розділ 2. Формулювання термодинамічних умов утворення газових гідратів на міжфазній поверхні.....……..... 98

2.1. Гідродинаміка газової бульбашки…….……..…….. 99

2.2. Тепло- і масообмін біля міжфазної поверхні…….....……. 105

2.3. Фазоперехідні процеси в об’ємі газової фази…….. 112

2.4. Теплообмін і фазоперехідні процеси у рідині ……..... 114

2.5. Методика розрахунку та алгоритм комп’ютерної програми…….. 118

2.6. Висновки до розділу 2.....…… 128

Список використаних джерел до розділу 2……..... 129

Розділ 3. Апробація математичної моделі.....…….. 132

3.1. Моделювання фазоперехідних процесів у рідині, яка оточує осцилюючу бульбашку..... 132

3.2. Теоретичні дослідження резонансних явищ у газових бульбашках ……..... 139
3.3. Експериментальна перевірка осциляції бульбашок у резонансному режимі……..... 150
3.4. Висновки до розділу 3……. 153
Список використаних джерел до розділу 3……..... 154
Розділ 4. Особливості масообмінних процесів при гідратоутворенні...…… 157
4.1. Експериментальне дослідження динаміки дифузійних процесів на межі поділу фаз …… 157
4.2. Експериментальне дослідження гідратоутворення в дифузійному режимі……..... 166
4.3. Інтенсифікація масообмінних поцесів за допомогою повільної мішалки.....…… 171
4.4. Інтенсифікація масообмінних поцесів за допомогою швидкісної мішалки.....…….. 183
4.5. Застосування ПАР для інтенсифікації масообмінних процесів на міжфазній поверхні……..... 187
4.6. Висновки до розділу 4…… 192
Список використаних джерел до розділу 4……..... 193
Розділ 5. Дослідження впливу різноманітних факторів на утворення газових гідратів..... 194
5.1. Вплив початкової температури газу……..... 194
5.2. Аналіз впливу температури рідини на синтез гідрату…….. 202
5.3. Вплив тиску газу на синтез гідратів…… 207
5.4. Вплив розміру бульбашок на гідратоутворення…… 213
5.5. Дослідження впливу ПАР на гідратоутворення……..... 223
5.6. Дослідження масообмінних процесів у більбашках з різним складом газів..... 227
5.7. Висновки до розділу 5……..... 231
Список використаних джерел до розділу 5……..... 232

Розділ 6. Гідратоутворення в барботажних установках ……..... 236
6.1. Конструкції барботажних установок ……..... 236
6.2. Розрахунок барботажних апаратів…… 238
6.2.1. Поверхня контакту фаз .....…….…. 238
6.2.2. Теплообмінні процеси на міжфазній поверхні…..... 245
6.2.3. Масообмінні процеси на міжфазній поверхні.....….. 251
6.2.4. Гідравлічний опір..... 255
6.3. Експериментальне дослідження застосування гідратоутворення в барботажному режимі……..….. 257
6.4. Приклад розрахунку барботажного апарату для синтезу газогідратів..... 267
6.5. Висновки до розділу 6.....……..... 274
Список використаних джерел до розділу 6……..... 275
Розділ 7. Дисоціація газових гідратів при поверхневому підведенні теплоти 278
7.1. Експериментальні дослідження дисоціації ГГ ……..... 278
7.2. Математична модель квазістаціонарної дисоціації газогідратів..... 283
7.3. Самоконсервація газогідратів..... 289
7.4. Двовимірна математична модель дисоціації газогідратного масиву.....……..... 299
7.5. Розрахунок зберігання гідратів у гідратосховищах..... 311
7.6. Висновки до розділу 7……..... 318
Список використаних джерел до розділу 7……..... 321
Розділ 8. Дисоціація гідрату під впливом об'ємних джерел теплоти …..... 324
8.1. Розповсюдження ЕМ-хвиль у хвилеводі круглого перерізу..... 324
8.2. Експериментальне дослідження дисоціації гідрату при дії НВЧ-випромінення..... 336
8.3. Математична модель дисоціації газового гідрату під дією НВЧ-випромінення..... 347
8.4. Результати моделювання дисоціації газового гідрату в

сталевому трубопроводі..... 360
8.5. Висновки до розділу 8…….. 365
Список використаних джерел до розділу 8……..... 366
Висновки…..…….... 368
Додаток А..... 371
Додаток Б..... 376
Додаток В..... 381
Додаток Г..... 383
Додаток Д..... 385
Додаток Е..... 388
Додаток Ж..... 401
Додаток З..... 410
Додаток И..... 423
Додаток К..... 427

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

C – концентрація;

D – коефіцієнт дифузії, м^2/с;

F – площа поверхні, м^2;

G – масовий потік, кг/с;

H – висота, м;

I – питомий масовий потік, кг/(м^2·с);

N – кількість обертів, об/хв;

P – тиск, Па;

Q – кількість теплоти, Дж;

R – радіус бульбашки, м;

S – площа перерізу, м^2;

T – абсолютна температура, К;

U – напруга, В;

V – об’єм, м^3;

Z – коефіцієнт стисливості;

$Г$ – константа Генрі, (Па·м^3)/кг;

λ – коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·ºС);

μ – динамічний коефіцієнт в’язкості, Па·с;

ρ – густина, кг/м^3;

σ – коефіцієнт поверхневого натягу, Н/м;

τ – проміжок часу, с;

ω – фактор ацентричності;

c – питома масова теплоємність, Дж/(кг·ºС);

k – показник адіабати;

m – маса, кг;

q – густина теплового потоку, Вт/м^2;

r – теплота фазового переходу, Дж/кг;

t – температура, ºС;

f – частота, Гц.

Індекси

$_p$ – водяна пара;

$_g$ – газ;

$_{gg}$ – газовий гідрат;

$_r$ – рідина;

* – параметр на лінії насичення.

Критерії

Fo – критерій Фур’є;

Fr – критерій Фруда;

Nu – критерій Нуссельта;

Pr – критерій Прандтля;

Re – критерій Рейнольдса;

We – критерій Вебера;

Sc – число Шмідта.

Скорочення

ГГ – газовий гідрат;

ЕМ – електромагнітний;

ККД – коефіцієнт корисної дії;

НВЧ – надвисокочастотний;

НУ – нормальні умови;

ПАР – поверхнево-активні речовини.

ВСТУП

Актуальність теми. У багатьох країнах світу газові гідрати розглядаються як одне з найбільш перспективних альтернативних джерел енергії. Світові запаси газогідратів на планеті, за орієнтовними оцінками, складають не менше 250 трлн. $м^3$. Це більше за відомі запаси традиційного природного газу, що становлять за поточними даними 187,1 трлн. куб. м**.** Близько 98 % світових запасів газових гідратів зосереджено в океані, 2 % — на суші в зоні вічної мерзлоти. Найбільш активно займаються гідратами Японія, Індія, Корея, США, Росія. Україна також має доступ до ГГ у шельфі Чорного моря. Загалом у Чорному морі міститься 50–60 трлн. $м^3$ цього газу.

Для зберігання та транспортування газогідратів важливою є здатність до самоконсервації, яка дозволяє зберігати та перевозити газ в умовах атмосферного тиску. Синтезовані газові гідрати дозволяють перевозити і зберігати легкі вуглеводні (метан, етан), які зараз, як правило, спалюються на місцях видобування, що значно погіршує екологічну обстановку в прилеглих районах.

Газогідратні технології мають великі перспективи як основа технології фракційного поділу природного газу на складові. Якщо для гідратоутворення застосовується солона морська вода, то відбувається її опріснення, оскільки в гідрат переходить лише прісна вода.

Перспективним напрямом є технологія використання гідратів як акумуляторів теплоти. Теплота дисоціації гідрату пропану та ізобутану у двадцять разів перевищує теплоту плавлення льоду. Застосування цього ефекту дозволить різко зменшити розміри теплових акумуляторів, які можна використовувати для різноманітних технологічних процесів.

Газогідрати застосовуються як робочі тіла в різноманітних технологічних процесах для: безкомпресорного стискування газів, розділення газових сумішей, виробництва й акумулювання холоду, штампуванні деталей. Використовувати газогідратну технологію також доцільно для підвищення ефективності

видобування і підготовки природного газу при розробці газових і газоконденсатних родовищ у період зниження пластового тиску.

Одним з перспективних напрямів застосування газогідратних технологій є утилізація та захоронення діоксиду вуглецю (CCS). Технологія CCS (Carbon Capture and Storage) розглядається як ефективне кліматичне рішення, яке може стати однією з ключових технологій у боротьбі з глобальним потеплінням.

Проте, активному впровадженню ГГ технологій заважає відсутність достатньої інформації про особливості їх утворення та дисоціації. Дослідження цих явищ дозволить оптимізувати процеси видобутку, синтезу, зберігання, транспортування та використання гідратів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. В 1993 році Урядом України було прийнято постанову «Про пошуки газогідратної сировини в Чорному морі і створення ефективних технологій її видобутку та переробки» (від 22.11.1993 № 938). Програми «Газогідрати Чорного моря», розробленої Академією наук. З метою зміцнення енергетичної бази і створення технологій використання нових нетрадиційних видів палива та з метою реалізації, Державним комітетом по геології і використанню надр та асоціацією АСО УНІТІ. В Україні у 1993 році затверджено постанову про виконання програми «Газогідрати Чорного моря», якою передбачено створення технологій та конструкцій газодобувного комплексу.

Дисертаційна робота виконана відповідно до енергетичної стратегії України на період до 2030 р., схваленої розпорядженням Кабінету Міністрів України від 15.03.2006р. № 145-р, та енергетичної стратегії України на період до 2035 року (затверджена розпорядженням Кабінету Міністрів України 18 серпня 2017 р. №605-р). Матеріали дисертаційної роботи використано у держбюджетній темі «Дослідження впливу термодинамічних параметрів фазових переходів у системах із газовими гідратами на ефективність газогідратних технологій» (номер державної реєстрації 0115U002420), у якій дисертант був виконавцем у 2015-2017р.

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи:

- розроблення наукових основ синтезу газових гідратів;

- розроблення наукових основ дисоціації гідратів в умовах поверхневого та об’ємного підведення теплоти.

Для досягнення поставленої мети потрібне вирішення наступних дослідницьких завдань:

1. Розробити модель гідратоутворення, яка дозволяє враховувати дифузійні, тепло- і масообмінні процеси на міжфазній поверхні та розвязання на її основі конкретних задач про вплив теплофізичних факторів на швидкість синтезу газогідратів.

2. Дослідити вплив термобаричних умов, гідродинамічних процесів та підведення додаткової енергії у вигляді акустичного випромінювання на інтенсивність масообмінних процесів при синтезі та дисоціації газогідратів.

3. Експериментальним шляхом визначити інтенсивність масообмінних процесів в області гідратоутворення та дослідити вплив інтенсифікуючих факторів.

4. Дослідити процеси кристалізації та дисоціації, які відбуваються на міжфазній поверхні при гідратоутворенні. Встановити особливості застосування охолодженого газу для інтенсифікації синтезу газогідратів. Визначити залежність швидкості гідратоутворення від виду газу.

5. Розробити методологічні основи теплотехнічного розрахунку барботажного апарату для синтезу газогідратів та перевірити їх експериментальним шляхом. Визначити вплив температури і тиску газу, часу, концентрації поверхнево активних речовин та інших факторів на газовміст синтезованого газогідрату.

6. Встановити залежність між теплообмінними процесами біля межі поділу фаз і розподілом температурних полів у товщі дисоціюючого ГГ. З’ясувати фізичну основу виникнення ефекту самоконсервації в газогідратах та дослідити вплив на нього теплофізичних факторів. Визначити вплив концентрації газогідрату на його теплотехнічні характеристики.

7. Дослідити теплофізичні особливості дисоціації газогідратного масиву під впливом надвисокочастотного (НВЧ) електромагнітного (ЕМ) випромінення. Підвищити ефективність руйнації газогідратних пробок в трубопроводах шляхом застосування багатомодового режиму передачі НВЧ ЕМ випромінення.

Об'єкт дослідження даної роботи- процеси синтезу та дисоціації газових гідратів.

Предмет дослідження- тепломасообмінні, фазовоперехідні та гідродинамічні процеси, які відбуваються під час синтезу та дисоціації газових гідратів.

Методи дослідження. У роботі використано стандартні експериментальні методи досліджень, які ґрунтуються на інструментальному вимірюванні теплофізичних параметрів (часу, температури, тиску, маси, витрат, напруги, сили стуму, сили поверхневого натягу та ін.). Автором розроблено експериментальні установки для досліджень процесів дисоціації газів та гідратоутворення в термобаричних умовах існування ГГ, лабораторну установку для отримання та спостереження за процесом синтезу ГГ, установку для вимірювання газоємності ГГ, установку для визначення розподілу температурних полів усередині дисоціюючого ГГ, установку для розкладу ГГ під впливом НВЧ випромінення, установку для дослідження звукового впливу на міжфазне середовище.

Також у роботі застосовано методи математичного моделювання, які ґрунтуються на базових законах МКТ та технічної термодинаміки. Автором розвинуто методику математичного моделювання процесів синтезу ГГ на поверхні осцилюючої газопарової бульбашки. Також автором вдосконалено методику математичного моделювання дисоціації ГГ під впливом поверхневого нагрівання та дії об'ємних джерел теплоти. Створення різноманітних прикладних комп'ютерних програм на основі математичних моделей проведено із застосуванням новітніх методів чисельних розрахунків, що забезпечує високу точність обчислення і мінімальні витрати машинного часу при розв'язанні доволі складних задач.

Наукова новизна отриманих результатів. У результаті теоретичних та експериментальних досліджень були отримані наступні наукові рішення:

1. Отримали подальший розвиток наукові основи тепломасообміну в процесах гідратоутворення, а саме урахування дифузійних процесів перенесення маси та енергії біля міжфазної поверхні газової бульбашки, що дозволило розробити коефіцієнт оптимізації синтезу газогідратів, створити методику оцінки термодинамічних та тепломасообмінних параметрів процесу, а також визначити технологічні режими синтезування та дисоціації гідратів.

2. Вперше експериментально визначено тепломасообмінні характеристики динаміки формування газових гідратів на міжфазній поверхні шляхом дифузії та при введенні додаткової енергії в зону гідратоутворення, що дозволило визначати швидкість утворення та дисоціації газового гідрату при різних термодинамічних умовах.

3. Вперше експериментально встановлено функціональний взаємоз’вязок між інтенсивністю дифузійних процесів на міжфазній поверхні газ-рідина та температурами і тисками в контактуючих середовищах з урахуванням гідродинамічних процесів на межі поділу фаз та при підведенні додаткової акустичної енергії та електромагнітного випромінювання, що дозволило отримати відповідні рівняння для аналізу і оцінки досліджуваних явищ. Ці рівняння закладено в методику оцінки динаміки гідратоутворення та дисоціації гідратів.

4. Вперше встановлено комплексний вплив теплофізичних параметрів та концентрації поверхнево-активних речовин на газовміст синтезованого газогідрату, що дозволяє прогнозувати його чисельні значення в технологічних процесах.

5. Набули подальшого розвитку наукові основи механізму дисоціації газових гідратів, а саме, вперше встановлено розподіл температур у приповерхневому шарі гідрату, який дисоціює у нерівноважних умовах, що дозволило отримати функціональні залежності для розрахунку інтенсивності дисоціації газового гідрату та запропонувати застосування критерію подібності

стаціонарного теплообміну між газогідратом, як твердим тілом з постійнодіючими стоками теплоти та навколишнім середовищем.

6. Вперше встановлено закономірності зміни потужності об’ємних джерел теплоти у глибині газогідратного масиву, який зберігається в нерівноважних умовах, що дозволяє пояснити ефект самоконсерації газогідратів з позицій теоретичної теплофізики.

7. Отримали узагальнення і подальший розвиток теплофізичні основи дисоціації газових гідратів в умовах дії надвисокочастотного електромагнітного випромінення, які ґрунтуються на застосуванні багатомодового режиму транспортування електромагнітних хвиль в трубопроводі, що дає можливість інтенсифікувати об’ємні джерела теплоти в дисоціюючому газогідраті.

Практичне значення отриманих результатів полягає у вирішенні важливої проблеми підвищення ефективності технологій синтезу та дисоціації газових гідратів:

1. Розроблено алгоритми і прикладне програмне забезпечення що реалізує математичне моделювання теплових, масообмінних та фазовоперехідних процесів газової бульбашки. Встановлено теплофізичні параметри газових бульбашок в умовах акустичного резонансу.

2. Розроблено методологію отримання нової структури бульбашки-мультибульбашку, площа міжфазної поверхні якої у десятки раз перевищує площу аналогічної за розмірами одиночної бульбашки.

3. З’ясовано кількісні характеристики масообміну у режимі гідратоутворення для повільних та швидкісних мішалок при поверховому та заглибленому розташуванні робочого колеса. Встановлено закономірності інтенсифікації утворення газогідрату на міжфазній поверхні бульбашок що має велике значення для проектування обладнання для синтезу газогідратів.

4. Запропоновано методологію розрахунку конструктивних характеристик і режимів роботи барботажної установки для синтезу газових гідратів з щілястою насадкою. Розроблено установку та впроваджено технологію отримання газових гідратів у лабораторних умовах (патент України на корисну модель 125003 UA

та патент України на винахід 121772 UA), які забезпечують швидке утворення газогідратів з високим газовмістом. Встановлено залежності, для визначення оптимальних термодинамічних параметрів та концентрації ПАР для отримання гідрату пропану з високим газовмістом у барботажному режимі.

5. Розроблено алгоритми та програмне забезпечення яке описує процес дисоціації масиву газового гідрату в умовах поверхневого підведення теплоти. Встановлено закономірності отримання ефекту самоконсервації які застосовано для вдосконалення методики визначення теплотехнічних характеристик огороджуючих конструкцій гідратосховищ.

6. Розроблено методику розрахунку, математичну модель, алгоритм та комп'ютерну програму для моделювання руйнації газогідратних пробок в газопроводах за допомогою багатомодового НВЧ електромагнітного випромінення.

7. Розробки, наведені у дисертації, використані у навчальному процесі кафедри теплогазопостачання, вентиляції та теплоенергетики Полтавського національного технічного університету імені Юрія Кондратюка, кафедри будівництва та енергоефективних споруд Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, у наукових розробках Полтавської гравіметричної обсерваторії інституту геофізики імені С. І. Субботіна НАН України та Полтавському відділенні бурових робіт Укрбургазу.

Особистий внесок здобувача. Основні ідеї досліджень, концепція роботи, її положення та принципи розроблені автором самостійно. Автором самостійно сформульовані науково-прикладна проблема, мета і задачі досліджень, наукові положення, висновки та рекомендації, виконана теоретична частина роботи. Усі експериментальні роботи виконані здобувачем самостійно або при безпосередній участі як керівника і виконавця.

У спільних опублікованих роботах особистий внесок автора полягає у: [А.3 А.4] участь в обґрунтуванні загальних положень, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка до друку; [А.5-А.7] розробка фізичної та математичної моделі, розробка комп'ютерної

програми, участь в обґрунтуванні загальних положень, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, узагальнення результатів; [А.8, А.9] математичне моделювання, участь в обґрунтуванні загальних положень, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка до друку; [А.10-А.12] участь в обґрунтуванні загальних положень, розробка математичної моделі та комп'ютерної програми, проведення теоретичних досліджень, узагальнення результатів, підготовка до друку; [А.14-А.16] участь в обґрунтуванні загальних положень, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка до друку; [А.18, А.19] участь в обґрунтуванні загальних положень, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка до друку; [А.24, А.26] участь в обґрунтуванні загальних положень, математичне моделювання, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка до друку; [А.29, А.30] участь в обґрунтуванні загальних положень, математичне моделювання, узагальнення результатів, підготовка до друку; [А.31, А.32] обґрунтування загальних положень, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка до друку; [А.33, А.34] оригінальна ідея і конструкція установки; [А.35, А.36, А.38] розробка фізичної та математичної моделей, виконання теоретичних та експериментальних досліджень, очна доповідь; [А.39] обґрунтування загальних положень, статистична обробка результатів, підготовка до друку; [А.42, А.43] обґрунтуванні загальних положень, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка до друку, очна доповідь.

Апробація результатів. Основні теоретичні положення, результати та висновки наукового дослідження доповідалися автором, обговорювалися та отримали схвальні відгуки на таких міжнародних наукових конференціях (додаток К): ІІ Міжнародна науково-технічна конференція "Газогідратні технології у гірництві, нафтогазовій справі, геотехніці та енергетиці" (Дніпро, ДВНЗ «НГУ», 09-11 листопада 2016 р.); XI Міжнародна конференція «Проблеми

та перспективи розвитку академічної та університетської науки». (Полтава, Полт.НТУ, 20-21 грудня 2018р.); II Miedzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna «Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering» (Polska, Kielce, Politechnika Świętokrzyska, 23-25 листопада 2017 р.); X Міжнародна конференція «Проблеми і перспективи розвитку академічної та університетської науки» (Полтава, ПолтНТУ, 6-8 грудня 2017 р.); I Міжнародна науково-практична конференція «Technology, Engineering and Science – 2018» (Великобританія, Лондон, університет Грінвіча 24-25 жовтня 2018 р.); I Міжнародна азербайджано-українська конференція «Building innovations – 2018» (Азейбаржан, Баку, ААБУ 24-25 травня 2018 р.); III Міжнародна науково-технічна конференція «Газогідрати та інші альтернативні джерела газу» (Івано-Франківськ, ІФНТУНГ, 12-14 грудня 2018 р.); III International Scientific-Technical Conference «Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering» (Польща, Кельце, Politechnika Świętokrzyska 7-9 лютого 2019 р.); IV International Scientific-Technical Conference «Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering» (Польща, Кельце, Politechnika Świętokrzyska, 6-8 лютого 2020 р.).

Також результати дисертаційної роботи доповідалися на 60, 61, 63, 66-72 наукових конференціях професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів Полтавського національного технічного університету імені Юрія Кондратюка (Полтава, ПолтНТУ 2008-2020р.).

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається зі вступу, восьми розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 427 сторінок, з них 263 сторінки основного тексту. В роботі 129 рисунків, 21 таблиця та 10 додатків на 58 сторінках. Бібліографія містить 309 найменувань робіт й наведена на 37 сторінках.

РОЗДІЛ 1.
АНАЛІЗ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

Газоподібні вуглеводні при контакті з водою за певних співвідношень температури та тиску утворюють сполуки, які називають кристалогідратами. Це тверді кристалічні речовини білого кольору, котрі ззовні нагадують сніг або лід. Кристалогідрати є нестійкими молекулярними сполуками, які при зниженні тиску чи підвищенні температури розкладаються на свої складові: газ і воду.

Згідно з існуючими оцінками, поклади природного газу, котрі зосереджено у вигляді газових гідратів, становлять $(1\text{-}5)\cdot10^{15}$ м^3 [1.1], що перевищує кількість вуглецевого палива в інших його видах на нашій планеті. Зокрема, дані англійських учених свідчать, що загальні запаси газогідратів у морських відкладах знаходяться в межах 500÷1000 Гт та 400 Гт у зоні вічної мерзлоти в Арктиці [1.2, 1.3]. Саме тому газові гідрати природного походження, які складаються переважно з гідрату метану, розглядаються як перспективні джерела вуглеводневої сировини.

Поклади гідратів в українській економічній зоні Чорного моря оцінюються у 7÷8 трлн. м^3. Ці природні газогідрати можна віднести до відновлювальних паливних джерел, оскільки їх донні відкладення утворюються постійно. Тривають дослідження способів видобування газових гідратів із дна Чорного моря [1.4].

Теплота розкладу гідрату метану ($CH_4 \cdot 6H_2O$) на газ і рідку воду (0°C, 1 атм) складає лише 54,2 кДж/моль [1.5] (величина, характерна для надмолекулярних процесів), у той час як теплота спалювання вільного метану – 890 кДж/моль (величина, характерна для хімічних реакцій). Таким чином, на розклад гідрату метану необхідно витратити лише близько 6% теплоти, яка виділяється при спалювання його метану.

Газогідрати застосовуються як робочі тіла в різноманітних технологічних процесах для: безкомпресорного стискування газів [1.6, 1.7], розділення газових

сумішей [1.8], виробництва й акумулювання холоду [1.9 – 1.12], штампуванні деталей [1.13]. Використовувати газогідратну технологію також доцільно для підвищення ефективності видобування і підготовки природного газу при розробці газових і газоконденсатних родовищ у період зниження пластового тиску [1.14 – 1.16].

Одним з перспективних напрямів застосування газогідратних технологій є утилізація та захоронення діоксиду вуглецю (CCS) [1.17]. Технологія CCS (Carbon Capture and Storage) розглядається як ефективне кліматичне рішення, яке, на думку екологів, може стати однією з ключових технологій у боротьбі з глобальним потеплінням [1.18-1.29].

Разом з тим гідрати, що перебувають у термобаричних умовах, близьких до дисоціації, є потенційно екологічно небезпечними. У випадку зміщення умов термодинамічної рівноваги метан може виділитися у вільній формі й зробити вагомий внесок у «парниковий ефект» [1.30]. Тому знання динамічних, термодинамічних і механічних властивостей газових гідратів є дуже важливими для оцінювання їх поведінки при освоєнні газогідратних покладів.

1.1. Структурна стабільність газових гідратів

З хімічної точки зору газові гідрати являють собою сполуки включення (клатрати), які побудовано на основі каркаса з молекул води, у пустотах котрого розташовано молекули газів або легкокиплячих рідин. Молекули каркаса зазвичай прийнято називати молекулами хазяїна, а молекули включених у цей каркас газів – гостями [1.31, 1.32].

Важливим параметром клатратних каркасів є коефіцієнт упаковки [1.33]. Коефіцієнт упаковки (k) – це відношення загального об’єму атомів у кристалічній решітці до її повного об’єму

$$k = \frac{\sum v_i}{V}, \tag{1.1}$$

де $\sum v_i$ – загальний об’єм усіх молекул, з яких складається структура з об’ємом V.

Максимальне значення цього коефіцієнта (k=0,74) характерне для щільної упаковки кулеподібних молекул одного розміру. Незважаючи на порівняно малий (k=0,43) коефіцієнт упаковки для льоду, щілини у його структурі настільки малі, що можуть містити лише молекули H_2 та He. Унаслідок невеликих спотворень кристалічної решітки утворюються менш щільні клатратні каркаси [1.34]. У більшості випадків ці структури мають поліедричну будову. Найбільш вигідним є 12-гранник пентагондодекаедр (порожнини типів D та D'), оскільки кут у ньому між водневими зв'язками (108°) мало відрізняється від тетраедного. Проте ці порожнини не можуть існувати самостійно. В існуючих структурах гідратів вони співіснують з іншими, енергетично менш вигідними порожнинами. Найчастіше зустрічаються 14- і 16-гранні порожнини (порожнини типів T і H), рідше 15- та 20-гранні (порожнини типів P та E). На відміну від малих D-порожнин, ці порожнини умовно називають великими.

Окремі структури гідратів складаються з декількох видів пустот і називаються клатратними каркасами. Частина цих пустот може залишатися порожньою, а частина займається молекулами-гостями. Відомо більше півтора десятка клатратних каркасів [1.31]. Серед газових гідратів найчастіше зустрічаються клатратні каркаси виду КС-I, КС-II, ГС-III та ТС-I, табл.1.1. Зокрема, в структурі КС-I стільник має 46 молекул води. Вони формують дві малих (D) і шість великих порожнин (T). Тому структуру цих гідратів можна записати як $(6T + 2D)\cdot 46H_2O$. Такі клатратні структури описують формулами [1.35]:

кубічні - КС-I, формула структури $(6T + 2D)\cdot 46H_2O$;

кубічні - КС-II, формула структури $(8H + 16D)\cdot 136H_2O$;

гексагональні ГС-III, формула структури $(E + 2D' + 3D)\cdot 34H_2O$;

тетрагональні ТС-I, формула структури $(4P+16T+10D)\cdot 172H_2O$.

Важливою особливістю водяних клатратних каркасів є те, що для стабільності структури (при не дуже низьких температурах) великі пустоти повинні бути зайняті практично повністю, у той час як малі можуть бути

повністю вакантні [1.36]. У різних гідратних структурах відношення малих пустот до великих коливається в широких межах (2 > Rt > 0) (якщо малі D-пустоти залишаються вакантними), коефіцієнти упаковки утворених гідратів для різних структур теж дуже відрізняються один від одного (0,47 < k < 0,60).

Різні гази та їх суміші можуть утворювати різні клатратні структури. Молекули метану утворюють структуру КС-I, заповнюючи всі види пустот. Також вони можуть брати участь в утворенні інших структур як заповнювач малих пустот [1.37]. Молекули чистого етану також формують КС-I, проте, на відміну від молекул метану, заповнюють у ній лише великі Т-пустоти. У чистому вигляді гази CH_4, CO_2, H_2S, Xe, CF_4, C_2H_6, C_2H_4 формують гідрати структури КС-I. Такі гази, як Ar, Kr, O_2, N_2, C_3H_8, i-C_4H_{10} формують структуру КС-II. Суміш метану з етаном також утворює структуру КС-II.

Для гідратів, у яких гостями є молекули одного виду, структура КС-II через відносно високий склад малих додекаедричних пустот і їх добру стабілізацію у випадку таких малих молекул, як O_2, N_2, Ar и Kr (3,8 – 4,0 Å) стає більш вигідною [1.30]. Подвійні гідрати також характерні для КС-II, оскільки в ній велика частка малих пустот, заповнення котрих допоміжним газом додатково стабілізує структуру. Так, гідрат ацетону плавиться при −20 °С, тоді як температура плавлення його подвійного гідрату з Xe (0,1 МПа) складає +3 °С. Цікаво відмітити, що деякі гази, молекули яких мають середні розміри, такі як COS, CH_3Br, CH_3CHF_2, самі утворюють гідрати КС-I, але за наявності додаткового газу (H_2S) дають подвійні гідрати КС-II.

У 1987 році канадським ученим Дж. Рипмеєром зі співробітниками [1.38] була відкрита гексагональна структура (ГС-III). Вона складається з однієї великої 20-гранної порожнини типу Е та п’яти малих порожнин: дві D’ та три D. Така структура гідрату утворюється при використанні у якості гостьових молекул молекули великих розмірів (метилциклогексан, пінаколін) разом з молекулами малого розміру (Xe, H_2S як допоміжних газів). У гідратах ГС-III на одну велику порожнину Е припадає п’ять невеликих порожнин (2D' + 3D). Особливістю цієї структури є велика порожнина, яка може заповнюватися

молекулами великих розмірів. Ще однією особливістю структури ГС-III є необхідність заповнення більшої частини малих порожнин (D і D') допоміжними газами, такими як CH_4, H_2S. Інакше така структура втрачає стійкість.

Вагомий внесок у дослідження структур клатратних гідратів зробили праці американського вченого Г. Джеффрі зі співробітниками [1.39], які вивчали гідрати пералкілонієвих солей, котрі виявилися спорідненими до газових гідратів. Вони описали тетрагональну структуру гідрату ТС-I. Прикладом такої структури є гідрат брому $Br_2 \cdot 8{,}6H_2O$. Водяний каркас цієї структури складається з трьох видів порожнин: D, T і P у співвідношенні 5 : 8 : 2 (табл. 1.1) [1.30].

Таблиця 1.1

Водяні клатратні каркаси, які утворюють газові гідрати

Тип структури, просторова група	**Густина порожнисто-го каркасу ρ, г/см^3**	**Формула елементарного стільника**	**Гідратне число h**	**Приклади гостьових молекул**
Кубічна КС-I	ρ = 0,796	$6T \cdot 2D \cdot 46H_2O$	5¾ 7⅔	CH_4, Xe, H_2S *C_2H_6, *цикло-C_3H_6
Кубічна КС-II	ρ = 0,812	$8H \cdot 16D \cdot 136H_2O$	5⅔ 17	Суміш C_2H_6+ CH_4, * C_3H_8, *i-C_4H_{10}, CCl_4, Ar, Kr
Гексагональ-на III (структура H) ГС-III	ρ = 0,768	$E \cdot 2D' \cdot 3D \cdot 34H_2O$	5⅔	**$CH_3C_6H_{11}$ + H_2S або + CH_4
Тетрагональ-на I, ТС-I	ρ = 0,757	$4P \cdot 16T \cdot 10D \cdot 172H_2O$	8,6	*Br_2

* Зайняті лише великі порожнини.

** Зайнято великі і малі порожнини.

Методом кількісного синтезу досліджено гідрати таких газів: $CHClF_2$, CCl_3F, Cl_2, ClO_3F, H_2S, SF_6, C_3H_8, Xe, SO_2 [1.40]. Установлено, що для більшості цих газів гідратні числа дуже близькі до максимальних і їх значення практично

не залежать від температури та тиску. Тому логічно припустити, що різна кількість газу в синтезованому в дослідах гідраті зумовлена домішками льоду.

Розмір молекул-гостей також має велике значення. Малі молекули (4,2 – 5,6 Å) краще стабілізують структуру КС-I, великі (до 7,2 Å) – КС-II, а ще більші (до 9,2 Å) – ГС-III [1.41]. Однак в останньому випадку для утворення термодинамічно стійких сполук недостатньо заповнення тільки великих Е-порожнин, бо велика кількість вакантних малих порожнин у цій структурі робить її нестійкою. Тому значна частина малих порожнин повинна бути заповнені молекулами допоміжного гостя.

Необхідно також відмітити роботу німецького вченого В. Кухса зі співавторами [1.42], які експериментально показали, що у великих порожнинах КС-I та КС-II можуть розташовуватися по дві молекули азоту. Очевидно, що в порожнині H розміщуватися двом молекулам вигідніше, аніж в трохи меншій комірці T, і тому гідрати КС-II з малими молекулами-гостями стійкіші, ніж гідрати КС-I. Стосовно гідратів з більшими молекулами (H_2S, Xe та ін.), для яких розміщення по дві в одній комірці складніше, то для них вигіднішою є КС-I. Для пропану та ізобутану така нестехіометричність дуже мала, і нею можна нехтувати.

Для практичного застосування в газовій промисловості (видобутку природних газових гідратів, уникнення їх утворення в обладнанні, застосуванні в газогідратних технологіях) практичну цінність мають лише дві кубічні структури КС-I і КС-II. Застосування структури ГС-III прогнозують у нафтогазових системах.

Опираючись на склад газогідратів та їх молекулярну масу можна визначити максимальний масовий та об’ємний газовміст газогідратів. Масовий газовміст показує масову частку газу у газогідратній структурі

$$M = \frac{m_{\Gamma}}{m_{\Sigma}}, \qquad (1.2)$$

де $m_Г$ – маса газу, кг; $m_Σ$ – маса газогідрату, кг. Об’ємний газовміст показує об’єм газу який отримаємо при дисоціації 1 м^3 газогідрату при н.у.

$$V = \frac{V_{\Gamma}}{V_{gg}} = \frac{m_{\Gamma}\rho_{gg}}{\rho_{\Gamma}m_{\Sigma}} = \frac{\rho_{gg}}{\rho_{\Gamma}}M\ , \qquad (1.3)$$

де ρ_{Γ} – густина газу, кг; ρ_{gg} – густина газогідрату, кг.

Аналіз структури газових гідратів показує, що для «чистих» вуглеводнів та їх сумішей характерні різні форми (структури) гідратів. Відповідно різними будуть і їх термодинамічні характеристики. Чисті вуглеводневі гази утворюють такі кристалогідрати, табл.1.2. Невеликий масовий газовміст газогідратів вказує на відносно малу кількість горючого компоненту в газогідратах (11-18 %), усе інше становить не горючий баласт (вода).

Структура газогідратів, утворених з чистих газів Табл.1.2.

Газ	Тип стркутури, заповненсть стільників	Формула	Масовий газовміст, кг/кг	Об'ємний газовміст, $м^3/м^3$
Метан	КС-I (повністю заповнена)	$CH_4 \cdot 5¾H_2O$	0,134	170,0
	КС-I (частково заповнена)	$CH_4 \cdot 6H_2O$	0,129	163,8
	КС-I (частково заповнена)	$CH_4 \cdot 7H_2O$	0,113	143,1
Етан	КС-I (повністю заповнені великі порожнини)	$C_2H_6 \cdot 7⅔H_2O$	0,179	128,8
	КС-I (частково заповнені великі порожнини)	$C_2H_6 \cdot 8H_2O$	0,173	124,4
Пропан	КС-II (повністю заповнена)	$C_3H_8 \cdot 17H_2O$	0,126	57,0

	КС-II (частково заповнена)	$C_3H_8 \cdot 18H_2O$	0,120	54,2
і-бутан	КС-II (повністю заповнена)	$C_4H_{10} \cdot 17H_2O$	0,160	53,6

* н-бутан самостійно не утворюється, проте може входити до складу інших гідратів у невеликій кількості.

Суміші вуглеводневих газів утворюють такі (повністю заповнені) кристалогідрати:

– метан + етан (КС-II) $C_2H_6 \cdot 2CH_4 \cdot 17H_2O$;

– пропан + н-бутан (КС-II) тільки пропан $C_3H_8 \cdot 17H_2O$;

– ізобутан + н-бутан (КС-II) тільки ізобутан $C_4H_{10} \cdot 17H_2O$;

– суміш газів + н-бутан (КС-II) невелика кількість н-бутан$\cdot 17H_2O$.

Таким чином, важливою особливістю гідратів є те, що вони формуються у співвідношеннях компонентів, близьких до стехіометричних. Відхилення у більший бік можуть бути спричинені лише дуже великими тисками, наприклад для малих молекул-гостей, коли їх може поміститися по 2–3 в одній порожнині.

1.2. Особливості термодинамічної стабільності газових гідратів

Для опису термодинамічних властивостей газових гідратів широко застосовується теорія Ван-дер-Ваальса і Платтеу [1.43, 1.44]. Її головними передумовами є такі: решітка хазяїна не деформується, незважаючи на рівень заповненості порожнини і вид молекул-гостей; у кожній порожнині може знаходитися не більше однієї молекули-гостя; силами взаємодії між молекулами гостей можна нехтувати; до термодинамічного опису газогідратних систем можна застосувати закони класичної статистичної фізики.

Окремі термодинамічні характеристики ГГ указано в таблиці 1.3. Їх густина близька до густини льоду, проте теплота фазового переходу набагато (у 10–20

разів) перевищує теплоту його плавлення. Теплоємність газогідратів близька до теплоємності льоду, однак теплопровідність ГГ мають аномально низьку [1.45].

Вплив тиску та температури. Поведінка гідратів під тиском різна – від дестабілізації гідратів КС-II зі стехіометричним складом 1 : 17 (наприклад, для гідратів ТГФ·17H_2O *dT/dP* = 2,5 К/кбар, k = 0,485) до суттєвої стабілізації для гідратів КС-I (наприклад, для $C_2H_4O \cdot 6{,}7H_2O$ *dT/dP* = 7,0 К/кбар, k = 0,537). Якщо у подвійному гідраті КС-II кожний гість заповнює відповідну порожнину, то коефіцієнт упаковки збільшується і *dT/dP* зростає (наприклад, для гідрату ТГФ · $0{,}5Pr_4NF \cdot 16H_2O$ *dT/dp* = 10 К/кбар, k = 0,591).

Таблиця 1.3

Термодинамічні характеристики деяких газових гідратів

Компонент	**Тип**	**Густина, г/см^3**	**Ентальпія дисоціації, кДж/г (кДж/моль)**	**Теплоємність, Дж/(г·°С) (Дж/(моль·°С))**	**Теплопровідність, Вт/(м·°С)**
Метан	I	0,913	3,06 (54,2)	2,25 (40)	0,5
Етан	I	0,967	3,70 (71,8)	2,20 (43)	0,5
Пропан	II	0,899	6,64 (129,2)	2,20 (43)	0,5
Ізобутан	II	0,934	6,65 (133,2)	2,20 (45)	0,5
Лід	–	0,917	0,333 (6,01)	2,06 (37,1)	2,2

Характерною особливістю кристалогідратів є те, що температура їх утворення значно вища за температуру замерзання води. Проте з підвищенням температури для утворення газового гідрату необхідно збільшувати тиск. Діаграму утворення вуглеводневих газів [1.46, 1.47] показано на рис.1.1. Лінії AD – криві парціального тиску насичених парів газів; лінії BC – границі існування гідратів (лівіше лінії BC). Точка C відповідає критичній температурі утворення гідратів. Вище цієї температури гідрат метану утворюється лише при дуже високих тисках, а інші гази при стисненні зріджуються, табл.1.4.

Таблиця 1.4

Критичні температури утворення гідратів природних газів

Вуглеводневий газ	Метан	Етан	Пропан	Ізобутан
Температура, °С	23	14,5	5,5	2,5
Тиск, бар (абсолютний)	300	35	5,5	1,7

На рис. 1.2 [1.30, 1.35, 1.48] показано Р, Т-фазову діаграму системи «метан – вода»: *а* – в інтервалі до 25 МПа і *б* – в інтервалі до 1500 МПа, яка показує області стійкості гідратів метану. Як видно на рис.1.2, а, гідрат, який утворюється при невеликих значеннях тиску, виявляється стійким, якщо термобаричні умови розташовані справа знизу від лінії трифазних моноваріантних рівноваг (ihg, lhg, ilh). Таким чином, якщо створено умови, які відповідають області стійкості, то гідрат рано чи пізно утвориться (за наявності достатньої кількості газу та води). При дуже великих тисках настає момент, коли об'єм гідратної фази і фази продуктів розкладу вирівнюється і, отже, крива розкладу гідрату (lhg) проходить через максимум (47,7 °С при 500 МПа). При досягненні точки Q_h спостерігається злам на кривій розкладу гідрату, що пояснюється утворенням нового гідрату h_x, склад та структуру якого на цей час не досліджено.

Додавання гостьової молекули в клатратну водяну решітку призводить до підвищення коефіцієнта упаковки порівняно з льодом Ih (k = 0,43) до 0,47 – 0,52 для гідратів КС-II (зі стехіометричним складом 1 : 17), для гідратів КС-I до 0,53 – 0,58 і для гідратів з повністю заповненими пустотами до 0,59 – 0,60. Поведінка гідратів під тиском змінюється від розкладу до різного ступеня стабілізації. Комплементарність гостьової молекули й порожнини хазяїна (навіть у найкращому випадку) все ж не є достатньо гарною для утворення щільнішої упаковки з коефіцієнтом, близьким до 0,74. Тому при високих тисках густина клатратної структури стає меншою від густини газової фази, що призводить до максимумів на кривих розкладу гідратів (як у випадку з гідратом метану, рис. 1.2, б) [1.30].

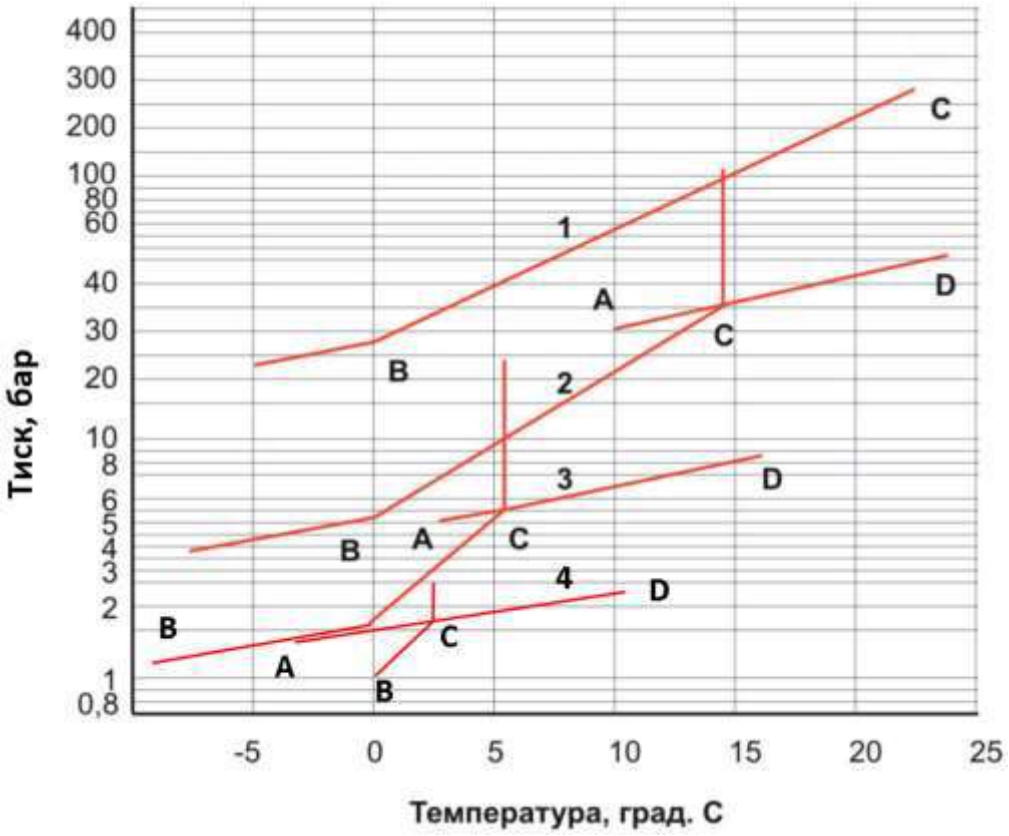


Рис.1.1. Умови утворення гідратів вуглеводневих газів (тиск абсолютний): 1 – метан; 2 – етан; 3 – пропан; 4 – ізобутан [1.46, 1.47]

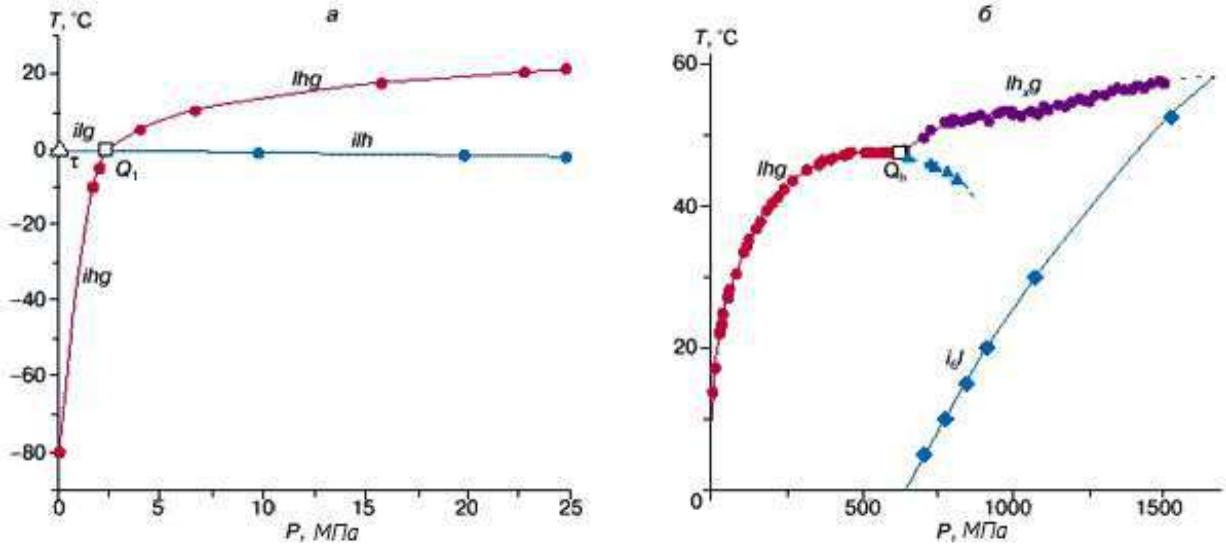


Рис. 1.2. P, T-фазова діаграма системи «метан – вода»; а – в інтервалі від 0 до 25 МПа; б – в інтервалі від 0 до 1500 МПа. Q_1 – чотирифазна нонваріантна рівновага (ilhg), Q_h – чотирифазна нонваріантна рівновага (lhh_xg), де і – лід; l – рідка водяна фаза; h і h_x – гідратні фази КС-I і невідомої структури відповідно; g – газова фаза; τ – трифазна нонваріантна рівновага (ilg) у воді [1.30]

Автори робіт [1.49, 1.50] відмічають таку особливість: часто навіть при створенні необхідних термодинамічних умов реакція утворення гідратів займає тривалий час. Розклад гідратів звичайно відбувається легше, ніж їх утворення, але у випадку гідратів вуглеводнів при температурах, нижчих ніж 0 °С, за відносно невеликих тисків вони метастабільні. Розклад таких гідратів відбувається не одразу і вони можуть зберігатися роками за рахунок ефекту самоконсервації [1.51]. На думку ряду дослідників, він полягає у тому, що при розкладі газогідрати покриваються кіркою льоду, який запобігає їх подальшому розкладу. Ця важлива властивість добре описана в роботах [1.52, 1.53].

Таким чином, фазові діаграми показують зони існування газових гідратів, проте не дають можливості визначитися зі швидкістю процесу їх синтезу чи дисоціації. Для встановлення цих характеристик потрібні додаткові дослідження.

1.3. Технології синтезу газових гідратів

Зараз активно розробляються газогідратні технології [1.54-1.57], передусім для отримання гідратів із застосуванням сучасних методів інтенсифікації технологічних процесів (додавання поверхневоактивних речовин, застосування магнітного поля та гідрофобних нанопорошків, акустичний вплив різного діапазону аж до отримання гідратів в ударних хвилях та ін.).

Технологічно процеси гідратоутворення можна розподілити на три види: взаємодія крапель рідини (води) з газом, взаємодія бульбашок газу з рідиною та взаємодія парів рідини з газом. У пристроях інжекційного типу застосовується перший спосіб гідратоутворення [1.54]. Його особливістю є утворення гідратної плівки на поверхні крапель води. Оскільки дифузія газу через гідратну плівку практично не відбувається, то процес гідратоутворення швидко сповільнюється, а отримана суміш містить багато води.

Інший спосіб гідратоутворення [1.54] ґрунтується на інжекції газу на межі входження у поверхню води струменя води, який подається під тиском. Це

сприяє утворенню у воді великої кількості бульбашок газу різного розміру. Головною проблемою цього методу є відносно мала маса «захопленого» газу порівняно з кількістю використаної води.

В апаратах барботажного типу [1.55] гідратоутворення відбувається при взаємодії бульбашок газу з рідиною. У роботі [1.56] описано спосіб синтезу ГГ шляхом подачі зрідженого газу в охолоджену рідину, яка знаходиться в умовах атмосферного тиску. Синтез гідрату тут також відбувається на поверхні бульбашок газу, усередині котрих знаходяться краплі рідкого газу, який інтенсивно випаровується. Проте цей спосіб можна застосовувати лише для зріджених газів (етан, пропан та ізобутан). Метан має критичну температуру -82,5 °С, тому для нього цей спосіб не застосовується.

Метод утворення ГГ унаслідок взаємодії водяної пари з газом на охолодженій поверхні [1.57] дозволяє у широких межах регулювати термобаричні умови проведення синтезу і дисоціації ГГ. Зважаючи на низький парціальний тиск водяної пари в умовах низьких температур, такий спосіб має низьку продуктивність і застосовується переважно в лабораторних дослідженнях.

Ефективним методом підвищення продуктивності технологічного устаткування з тепло- та масообміну є збільшення міжфазної поверхні. Для цього застосовують різні способи подрібнення крапель рідини та бульбашок газу (диспергування) [1.58]. Для диспергування рідин застосовують різноманітні пристрої – гомогенізатори, в яких рідина подається під високим тиском (до 35 МПа) через малі отвори площею близько 0,01 мм^2 або через вузький кільцевий зазор спеціального клапана. У результаті тонкодисперсного подрібнення рідини, утворюються дисперсні системи: емульсії (у рідині), аерозолі (у газі).

Гідравлічне розпилення. Основним енергетичним фактором, що приводить до розпаду рідини на краплі, є різниця тисків. Проходячи через розпилювальний пристрій, рідинний потік, по-перше, набуває досить високої швидкості та, по-друге, перетворюється у форму, яка сприяє швидкому й

ефективному розпаду (струмінь, плівка, краплі тощо, залежно від приналежності розпилювача до того чи іншого класу) [1.59, 1.60].

Гідравлічне розпилення є найбільш економічним за споживанням енергії (2÷4 кВт·год на диспергування 1 т рідини за год.), проте створюваний при цьому розпил досить грубий і неоднорідний, ускладнено регулювання витрати при заданій якості подрібнення, а також розпилення високов'язких рідин. У той же час цей спосіб є дуже поширеним унаслідок його простоти.

Розпилення з попереднім газонасиченням. За цим способом рідину перед подачею в розпилювач або безпосередньо в самому розпилювачі насичують газом [1.61]. Розподілений у рідині у вигляді бульбашок газ стискається до її тиску і частково розчиняється. При цьому підвищується й поверхнева енергія потоку. Зростання енергії, а також швидке розширення бульбашок і десорбція газу при виділенні рідини з розпилювача призводять до її розпаду на дрібніші, ніж за умов звичайного гідравлічного розпилювання, краплі. В [1.62] застосовано метод розпилення з попереднім газонасиченням при темературах вище 0 °С. Отриманий гідрат метану має вигляд дрібних сніжинок. Головними недоліками є: мала продуктивність однієї форсунки, можливість її забруднення, необхідність пресування отриманої «снігоподібної» маси.

Методи механічного розпилення. Механічне розпилення широко застосовується в різноманітних технологічних процесах завдяки простоті конструкції та невисоким витратам енергії. До цього методу відносять мішалки різних видів.

Мішалки роторного типу. При механічному розпиленні рідина отримує енергію внаслідок тертя об робочий елемент, який швидко обертається. Набуваючи разом з робочим елементом обертального руху, вона під дією відцентрових сил зривається з розпилювача (у вигляді плівок або струменів) і подрібнюється на краплі [1.63]. У колоїдних млинах рідина диспергується при проходженні через конусоподібну щілину шириною до 25 мкм між статором та ротором, який обертається з частотою близько 20000 об/хв.

До переваг цього способу слід віднести можливість розпилювання високов'язких і забруднених рідин та можливість регулювання продуктивності розпилювача без істотної зміни дисперсності [1.64]. Недоліками є те, що обертові розпилювачі є дорогими, складними у виготовленні та експлуатації, енергоємними (15 кВт·год на диспергування 1 т рідини за год.). Механічне розпилення використовують головним чином для подрібнення в'язких рідин і виготовлення суспензій.

Швидкісні мішалки турбінного, пропелерного та інших типів. Мішалки цих видів широко використовуються в промисловості для створення емульсій. Енерговитрати таких мішалок становлять приблизно 1–1,5 кВт·год на 1 т рідини за год. при 3000 об/хв. Їх звичайно застосовують для «грубого» диспергування [1.65]. У випадку синтезу ГГ вони потребують використання магнітних муфт для передачі обертового моменту від двигуна на робоче колесо.

Змішувачі інжекційного типу і форсунки, які працюють за принципом дії струменевого насоса. При такому способі диспергування енергія підводиться до рідини головним чином у результаті динамічної її взаємодії з високошвидкісним потоком газу (розпилювальним агентом) [1.61]. Завдяки великій відносній швидкості потоків у розпилювачі або за його межами рідина спочатку розшаровується на окремі нитки, котрі потім розпадаються на краплі. До переваг пневматичного способу відносять невелику (у той час як при гідравлічному способі вона істотна) залежність якості розпилювання від витрати рідини, надійність в експлуатації, можливість розпилювання високов'язких рідин. Недоліками є підвищена витрата енергії на розпилювання (50–60 кВт·год на 1 т рідини за год.), потреба у розпилювальному агенті та в обладнанні для його подавання.

Ультразвукові апарати, дія яких ґрунтується на явищі кавітації. Рідина подається на елемент п'єзоелектричного або магнітострикційного генератора, що коливається з ультразвуковою частотою і зривається з нього у вигляді дрібних крапель [1.66, 1.67]. Дія ультразвукових диспергаторів ґрунтується на

явищі кавітації – утворенні у рідині бульбашок з розрідженим газом, при стисканні яких виникають ударні хвилі, які руйнують тверді тіла та емульгують рідини. Недоліками п’єзоелектричних і магнітострикційних розпилювачів є мала продуктивність (від 0,5 до 6 кг/год) та необхідність складного й дорогого устаткування.

Пульсаційне розпилення. Особливістю такого способу є накладення пульсацій тиску чи витрати (частіше – і того, й іншого) на потік рідини, що розпилюється. Додаткові коливання рідинної плівки (або струменя), які виникають при цьому, сприяють збільшенню поверхневої енергії, швидкій втраті стійкості потоку і, як наслідок, тоншому диспергуванню [1.61]. Пульсаційне розпилення може поєднуватися з будь-яким з розглянутих вище способів. При цьому до переваг того чи іншого способу додається підвищення якості та однорідності дроблення, що відбувається у ряді випадків без збільшення енерговитрат і при незначному ускладненні конструкції розпилювачів.

Акустичне розпилення. До акустичних пристроїв належать: ультразвукові свистки та сирени для емульгування, магнітострикційні перетворювачі для отримання суспензій, хвильові концентратори (у вигляді розпилювальної насадки) для генерування аерозолей [1.68]. Цей вид розпилення багато в чому схожий з пневматичним. Рідина отримує енергію при взаємодії з потоком газу. Однак при цьому, на відміну від пневматичного розпилювання, газу надаються коливання ультразвукової частоти, що за інших рівних умов забезпечує тонше та однорідніше подрібнення. Цей спосіб розпилювання економічніший і перспективніший, ніж пневматичне диспергування, проте конструкції акустичних розпилювачів є дещо складнішими, ніж пневматичних.

Комбіновані способи розпилення. Поєднання різних способів розпилення дозволяє отримати інші характеристики, аніж при застосуванні кожного методу окремо. Наприклад, поєднання пневматичного і гідравлічного методів (пневмо-гідравлічне розпилення) дозволяє отримати розпил з дисперсними характеристиками, що не поступаються отриманим при пневматичному

розпилюванні, але за значно менших витрат енергії. Будь-який із згаданих способів розпилювання може виявитися найекономічнішим для конкретних умов виробництва й вимог до якості та дисперсності готового продукту [1.69].

Вплив поверхнево-активних речовин. Застосування поверхнево-активних речовин (ПАР) дозволяє зменшити силу поверхневого натягу на границі фаз. Уведення в систему ПАР-диспергаторів, емульгаторів знижує енерговитрати при диспергуванні й підвищує дисперсність подрібненої фази.

Для ефективної дії в процесах гідратоутворення, ПАР повинні створювати стійку піну у воді з низькою температурою. Із цією метою можуть використовуватися суміші неіоногенних та аніонних ПАР. Окремі класи ПАР наведено у табл. 1.5 [1.70-1.72]. Вплив концентрації ПАР на гідратоутворення потребує окремого дослідження.

Таблиця 1.5

Класифікація поверхнево-активних речовин

Клас ПАР	**Вид ПАР**		**Хімічна формула**
Неіоногенні	Алкоксилати	етоксилати	$R{-}O{-}(CH_2CH_2O)_nH$
		пропоксилати	$R{-}O{-}(CH_2CH(CH_3)O)_nH$
		бутоксилати	$R{-}O{-}(CH_2CH(C_2H_5)O)_nH$
	Алкілглюкозиди		$R{-}(O{-}C_6H_{10}O_5)_nH$
Аніонні	Карбоксиетоксилати		$R{-}O{-}(CH_2CH_2O)_nCH_2COOH$
	Фосфати і поліфосфати		$ROP(OH)_2O$; $(RO)_2P(OH)O$
	Сульфосукцинати		$ROC(O)CH_2CH(SO_3Na)COOH$; $ROC(O)CH_2CH(SO_3Na)COOR$
	Алкілсульфати		$R{-}O{-}SO_3H$

Відведення теплоти із зони реакції. Утворення гідратів супроводжується значним виділенням теплоти, внаслідок чого міжфазна поверхня нагрівається і реакція синтезу сповільнюється. Серед існуючих методів відведення теплоти можна виділити такі:

– охолодження газу при адіабатичному розширенні (ефект Джоуля – Томсона). Необхідно контролювати температуру газу для уникнення його переохолодження, при котрому з'являється два конкуруючих процеси: гідратоутворення та утворення льоду;

– перехід газу з рідкого стану у газоподібний (кипіння). Поглинається велика кількість енергії. Застосовується лише для скрапленого газу. Якщо цей газ має температуру значно нижчу 0 °С, то можливе утворення льоду;

– переохолодження вихідних компонентів реакції. Мінімальна температура води 0 °С, оскільки введення домішок призводить до погіршення процесу гідратоутворення. Переохолодження газу сприяє утворенню льоду, що погіршує вихідний газовміст гідрату.

Таким чином, для промислового синтезу газових гідратів важливим є виконання таких умов: термобаричні умови повинні бути в зоні гідратоутворення; необхідно забезпечити необхідну концентрацію компонентів на міжфазній поверхні; площа міжфазної поверхні має бути максимальною; потрібно забезпечити відведення теплової енергії із зони гідратоутворення, намагаючись уникати утворення льоду.

1.4. Кінетика гідратоутворення

Дослідження кінетики гідратоутворення почали проводитися з 1961 р., коли В. Кнокс зі співавторами виконав перші дослідження швидкості утворення гідрату пропану [1.32]. Дослідження проводилися для вдосконалення хімічних технологій: для визначення складу гідратів, отримання гідратів різних газів, гідратів високої якості. Проте питання вдосконалення технології одержання гідратів тоді було не на часі, і зазвичай метою досліджень було запобігання утворенню гідратів у свердловинах та газопроводах.

Коли у 90-х роках минулого століття ГГ почали розглядати як альтернативний енергоресурс, з'явилося багато робіт, присвячених утворенню ГГ у природних (статичних) умовах [1.73, 1.74]. Досліджувалося утворення ГГ у щілястих середовищах [1.75, 1.76], у нафтогазових сумішах [1.77], заміщення

гідрату метану на гідрат вуглекислого газу [1.78], утворення гідрату з льоду [1.79]. Вивченню циклічних процесів синтезу та дисоціації гідратів присвячено роботи [1.80, 1.81], також у них оцінена дифузія газу через гідрат. Ці експериментальні роботи показали можливість синтезу невеликої кількості ГГ в лабораторних умовах за тривалий проміжок часу. Проте вони не дозволяють отримувати ГГ у промислових маштабах.

Останнім часом, у зв'язку з необхідністю промислового використання ГГ, виникла необхідність удосконалення технологій їх синтезу. Дослідження [1.82] показали дуже слабку залежність кінетики утворення гідрату від температури середовища реактора, а головною рушійною силою процесу гідратоутворення визначено тиск газу. У роботі [1.83] відмічається, що швидкість росту гідратної плівки пропорційна різниці температур рівноважного стану гідрату при робочому тиску і температури газу (переохолодженню). Отримана авторами енергія активації гідрату метану становить -171 кДж/моль. У роботі [1.84] в основу кінетики росту гідратної плівки покладено теплообмін міжфазної поверхні з навколишнім середовищем. Товщина плівки гідрату на міжфазній поверхні досліджувалася в роботі [1.85] за допомогою лазерного інтерферометра. Установлено, що протягом 150 годин вона досягає 40 мкм.

Також почали активно досліджуватися засоби інтенсифікації синтезу газогідратів. Зокрема, в роботах [1.86, 1.87] розглядається вплив ПАР на швидкість утворення гідратів. У статті [1.88] запропоновано математичну модель для визначення часу формування гідратної плівки на міжфазній поверхні залежно від тиску газу та кількості зародкових частинок.

Відомо, що швидкість утворення гідрату може коливатися в широких межах, практично від двох тижнів до декількох хвилин. Для вдосконалення технології синтезу ГГ важливими є дослідження впливу різноманітних факторів на цей процес. Лабораторні дослідження [1.89] показують, що утворення гідратів в ізохорно-ізотермічних умовах (статичний режим) займає тривалий час – від шести годин до декількох тижнів. За даними роботи [1.90], кінетика процесу утворення гідрату метану описується функцією

$$V = V_0\left(1 - e^{-k\tau}\right), \tag{1.4}$$

де V_0 – розрахункова кількість гідрату, м^3; k – константа швидкості утворення гідрату, с$^{-1}$; τ – час протікання процесу гідратоутворення, с. Дана залежність відображає лише загальний характер перебігу процесу гідратоутворення в часі. У статті [1.91] повідомляється, що завдяки впливу магнітного поля можна прискорити початок гідратоутворення з десяти до двох годин, проте дані щодо швидкості масообміну не наведено.

Узагальнення досліджень, наведених у роботі [1.32], показує, що інтенсивність масообміну під час гідратоутворення в динамічному режимі описується емпіричним рівнянням

$$I_g = k \cdot \Delta T^n, \tag{1.5}$$

де I_g – швидкість масообміну на міжфазній поверхні при гідратоутворенні; k і n – константи, значення яких залежать від умов проведення реакції; ΔT – переохолодження в зоні гідратоутворення, °С. Формула (1.5) не містить таких факторів, як тиск в реакторі та час контакту газу з водою, які можуть суттєво впливати на швидкість утворення гідрату. У роботі [1.92] відмічається, що переохолодження на 1–2 °С різко збільшує швидкість гідратоутворення, а подальше переохолодження поступово знижує швидкість росту кристалів гідрату, що не описується формулою (1.5).

У статті [1.93] наведено періоди утворення газових гідратів в умовах вільного і примусового перемішування та застосування постійного магнітного поля. Прийнятий авторами параметр – час утворення гідрату – не дозволяє встановити істинну швидкість масообмінних процесів. У роботі [1.94] пропонується застосовувати водяний інжектор для прискорення гідратоутворення, проте дані щодо швидкості масообміну автори не наводять.

Для умов утворення гідрату хладону R12 (CF_2Cl_2) в статті [1.95] отримано рівняння кінетики гідратоутворення

$$r = 0{,}391 \cdot \Delta T^{0{,}525} \varphi^{0{,}288} \tau^{-0{,}452}, \tag{1.6}$$

де r – швидкість утворення гідрату, (кг H_2O)/(м^3·с); φ – відносна кількість заправленого в кристалізатор гідратоутворюючого агента, кг/кг. У результаті алізу наведених у цій роботі графічних залежностей стає очевидним, що швидкість гідратоутворення залежить переважно від часу. Вплив інших факторів знаходився в межах помилок експерименту.

Вплив ПАР на процес гідратоутворення досліджувався в статті [1.96]: експериментальні дослідження показали, що концентрація ПАР до 0,1 % знижує температуру гідратоутворення пропану на 6 °С. В даному випадку ПАР виступає інгібітором процесу гідратоутворення. Для інтенсифікації синтезу ГГ потрібен пошук відповідних ПАР.

Результати вивчення впливу концентрації солей у воді на швидкість масообміну під час гідратоутворення в камері з мішалкою наведено в роботі [1.50]. Установлено, що швидкість поглинання газу зменшується зі збільшенням мінералізації води, а оптимальна кількість обертів робочого колеса мішалки становить 650–700 об/хв. Результуюча емпірична формула для визначення кількості метану, який вступає у гідратоутворення, моль/хв,

$$\frac{dn}{dt}_{(P,T)} = 1,0895 \cdot A_{H_2O} \exp\left(-\frac{39,08 \cdot 10^3}{RT}\right) exp\left(-0,628m\right) RT \ln\left(\frac{f}{f_p}\right), \quad (1.7)$$

де t – час процесу, хв; A_{H2O} – площа поверхні контакту фаз; R – універсальна газова постійна, Дж/(моль·К); T – температура процесу, К; m – концентрація солей, ($г_{NaCl}$)/($кг_{H2O}$); f / f_p – параметр відхилення від рівноважних умов. Застосоване в рівнянні (3.4) значення енергії активації утворення гідрату метану (-39,08 кДж/моль) не узгоджується з даними інших авторів. Зокрема, в статті [1.97] для гідрату метану наведено значення -106,204 кДж/моль, а для етану -103,015 кДж/моль.

У роботі [1.98] для визначення швидкості гідратоутворення автори орієнтуються на кількість молів поглинутого газу, моль,

$$\Delta n = \left(\frac{PV}{ZRT}\right)_0 - \left(\frac{PV}{ZRT}\right)_t, \quad (1.8)$$

де V – об'єм газу в реакторі; P, T – тиск і температура в реакторі; Z – коефіцієнт стиснення газу; t – час від початку досліду. Через відсутність функіонального звязку з частом формула (1.8) може застосовуватися лише для обробки експериментальних даних.

Для барботажної установки з виготовлення гідратів CO_2 в статті [1.99] автори пропонують визначати швидкість утворення газогідратів за формулою, $см^3$/хв,

$$r = A \cdot F \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) exp\left(-\frac{a}{\Delta T^{\beta}}\right) P^{\gamma}, \qquad (1.9)$$

де A – емпірична константа; F – площа поверхні контакту фаз; ΔE=-125,856 – енергія активації утворення газогідрату CO_2, кДж/моль; a, β, γ – емпіричні коефіцієнти. На відміну від формул (1.4) та (1.6) в рівності (1.9) не враховується час взаємодії реагентів на міжфазній поверхні, проте міститься багато емпіричних коефіцієнтів, котрі у кожному випадку потрібно визначати експериментально.

Залежно від умов протікання процесу в роботі [1.97] авторами систематизовано п'ять моделей кінетики гідратоутворення: на поверхні бульбашок, ріст гідратної плівки на нерухомій поверхні води, при застосуванні мішалок, на основі масообмінних процесів та ріст кристалів гідрату з льоду. Емпіричні коефіцієнти в рівняннях наведено лише для метану та етану.

Аналіз вищенаведених робіт указує на емпіричність отриманих залежностей які потребують коригування в інших умовах гідратоутворення. Недостатньо досліджено вплив тиску газу, температури рідини, розміру бульбашок, видів ПАР та інших факторів на цей процес. Відсутність такої важливої інформації значно ускладнює прийняття технічних рішень при проектуванні промислових установок для синтезу гідратів.

1.5. Складові математичного моделювання синтезу гідратів

У багатьох робочих процесах газопарові бульбашки відіграють головну технологічну роль. Як приклад зазначимо такі технології: дегазація води,

перегонка нафтопродуктів, очищення поверхонь кавітацією, гомогенізація палива, змішування колоїдних розчинів, піноутворення в харчовій промисловості, тощо. Сучасні технології виготовлення теплоізоляційних матеріалів [1.100], опріснення морської води за допомогою гідрату ізобутану [1.101 – 1.103], отримання гідрату природного газу [1.35, 1.104] для транспортування та зберігання також ґрунтуються на тепломасообмінних процесах у газорідинних системах.

Зазвичай утворення й існування газопарових бульбашок супроводжується інтенсивними теплообмінними, масообмінними та фазоперехідними процесами. Складність здійснення «прямих» спостережень (малі розміри бульбашок, висока швидкість процесів) зумовила широке застосування методів математичного моделювання для дослідження цих явищ. Математичні моделі дозволяють визначити найбільш впливові фактори й оптимізувати технологічні процеси. Коректність математичних моделей газопарових бульбашок визначається точністю врахування всіх теплофізичних процесів у рідині та газі.

Для підвищення точності моделювання теплообмінних процесів у газопаровій бульбашці необхідно враховувати перенесення теплоти в середовищі рідини. Ряд авторів приймає температуру рідини постійною: при розрахунку спучення матеріалів [1.105], при визначенні термодинамічних характеристик парових [1.106] та кавітаційних бульбашок [1.107]. У роботі [1.108] температура рідини описується експоненційною функцією, котра не залежить від часу та напрямку руху стінки бульбашки. Деякі автори [1.109] вважають теплообмінний шар рідини настільки тонким, що кривизну поверхні бульбашки можна не враховувати. Проте такі припущення можливі лише для дуже обмеженої групи задач. Аналітичне вирішення задачі нестаціонарної теплопровідності в шарі рідини, що оточує осцилюючу бульбашку наведене в роботах [1.110, 1.111]. Внаслідок уведених авторами численних припущень, у рішенні цієї задачі отримано дуже спрощений розв’язок. У роботі [1.112] враховано лише теплопровідність у рідині, без фазоперехідних процесів. Огляд вищенаведених джерел показує, що фазоперехідні процеси в рідині, яка оточує

газопарову бульбашку, досліджені недостатньо.

Температура внутрішнього середвища бульбашки може змінюватися у широких межах: від температури, нижчої за температуру замерзання рідини у періоди «зростання» бульбашки, до температури, вищої за температуру кипіння рідини в періоди стискання бульбашки. Зміна фазового стану рідини призводить до значної зміни тепломасообмінних процесів на її границі.

Для розширення меж математичного моделювання газопарової бульбашки необхідно врахувати фазоперехідні процеси та теплопередачу в рідині, що оточує газопарову бульбашку. Унаслідок цього теплофізичні характеристики речовини на границі з бульбашкою можуть суттєво змінюватися. Особливостями такої задачі є рух стінки бульбашки, швидкість якої в окремі моменти часу може сягати декількох метрів за секунду. Періодична зміна термобаричних умов під час затухаючих осцилляцій може призводити до утворення періодів синтезу та дисоціації ГГ на міжфазній поверхні бульбашки. Важливим інтрументом для аналізу цих процесів є математичне моделювання.

1.5.1. Рух газової бульбашки

Для розрахунку осцилляцій газових бульбашок (наприклад для кавітаційних процесів) широко застосовується загальне рівняння динаміки бульбашки Релея–Плессета

$$\frac{P_{B(t)} - P_{\infty(t)}}{\rho_L} = R\frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2}\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 + \frac{4\mu_L}{\rho_L R}\frac{dR}{dt} + \frac{2\sigma}{\rho_L R}, \qquad (1.10)$$

де P_B – тиск газопарового середовища бульбашки, Па; P_∞ – тиск рідини, Па; ρ_L – густина рідини, кг/м^3; R – радіус сферичної бульбашки, м; t – час, с; μ_L – динамічна в’язкість рідини, м^2/с; σ – коефіцієнт поверхневого натягу, Н/м.

Рівняння (1.10) дозволяє знайти $R_{(t)}$ при відомому тиску $P_{B(t)}$ всередині бульбашки. Це рівняння вперше було виведене Релеєм у 1917 році. Плессет застосував його до задачі про кавітацію бульбашок [1.107]. Це рівняння широко використовується для дослідження бульбашок газу в рідині різними авторами

[1.106, 1.108, 1.113, 1.114]. Аналіз виведення цього рівняння (додаток А) показав його працездатність в умовах фазових переходів на міжфазній поверхні бульбашки.

1.5.2. Рівняння термодинамічного стану газу

У багатьох роботах [1.115, 1.116] приймається положення про те, що всередині бульбашки знаходиться якийсь один газ, або що його склад не змінюється. У дійсності всередині бульбашки знаходиться суміш водяної пари й інших газів, а її склад змінюється за рахунок масообмінних процесів в об’ємі та біля поверхні бульбашки.

Коли термодинамічний стан газу всередині бульбашки далекий від умов його конденсації, для визначення парціального тиску газів усередині бульбашки широко застосовують рівняння Менделєєва–Клапейрона [1.117, 1.118]. При значному стисненні газів у бульбашці газ (пару) вже не можна вважати ідеальним, і для визначення тиску ряд авторів [1.119] використовує рівняння Ван-дер-Ваальса. Проте в умовах конденсації газу це рівняння також є недостатньо точним через утворення асоціацій з декількох молекул у газовій фазі, які не вдається описати лише двома постійними. Вдалою емпіричною модифікацією рівняння Ван-дер-Ваальса є двопараметричне рівняння стану Редліха–Квонга [1.120]. Відомо, що рівняння Редліха–Квонга дає відносно велику помилку в навколокритичній області та поблизу фазового переходу.

Іншим шляхом отримання модифікацій рівняння стану Редліха–Квонга є запис його через коефіцієнт стисливості, який визначають з урахуванням модифікуючої функції. Ця функція залежить від фактора ацентричності [1.121] та приведеної температури. Модифікуюча функція Г. Вільсона [1.104, 1.122] дає добрі результати як для полярних, так і для неполярних молекул газів. Модифікація Барне–Кінга застосовується як для сумішей вуглеводнів, так і для невуглеводневих газів [1.123]. Для систем легких вуглеводнів при визначенні параметрів рівноваги «рідина–пара», найточнішою вважається модифікація Г. Соаве [1.124]. Для вуглеводневих газів В.С. Бурних та І.М. Арнольді

запропонували спрощений аналітичний метод визначення коефіцієнта стисливості [1.125].

Для вибору найкращого рівняння нами визначено помилки, які дають ці рівняння в термобаричних умовах, характерних для існування газогідратів. Результати виконаних розрахунків наведено в табл.1.6.

Виконані розрахунки показують що універсального рівняння яке з науковою точністю (5%) описувало термодинамічні властивості всіх необхідних газів у зоні гідратоутворення, немає. Для водяної пари та ізобутану всі рівняння дають гарні результати. Метан з достатньою точністю не описує жодне, проте найбільш достовірні результати можна отримати за допомогою модифікації Соаве. Етан найкраще описує модифікація Вільсона. Для пропану найкращим виявилося рівняння Ван-дер-Ваальса. З'ясувалося, що для н-бутану сучасні модифікації виявилися не придатні, а найкращий результат дає класичне рівняння Менделєєва-Клапейрона. З усіх варіантів у зоні існування гідратів вуглеводневих газів найбільш універсальною виявилася модифікація Соаве.

Таблиця 1.6

Аналіз точності різних рівнянь стану газу для умов гідратоутворення

Газ	Точність визначення питомого об'єму газу, %						
	Менделєєва–Клапейрона	Ван-дер-Ваальса	Бурних–Арнольді	Редліха–Квонга	Вільсона	Соаве	Барне–Кінга
Метан	2÷25	-9÷-6	-7÷ -3	-7÷ 1	-4÷ 7	-6÷ 1	-3÷ -8
Етан	58÷85	11÷ 21	18÷ 33	3÷ 8	1÷ 5	1÷6	2÷ 7
Пропан	-1÷7	-1 ÷1,5	0÷ 6	-2÷ 1	-2÷ 1	-2÷ 1	-2÷ 1
Ізобутан	5	-1÷ 2	4÷ 5	-1÷ 0	-1,3÷ -0,2	-1,2÷ -0,2	-1,2÷ -0,4
Н-бутан	3÷4	-6÷ -7	-4	-7÷ -8	-8	-8	-8
Водяна пара	0,0÷1,6	-0,1÷1,6	-0,2÷ 1,7	0,0÷ 0,8	0,0÷ 0,7	0,0÷ 0,7	0,0÷ 0,7

* Кольором виділено варіанти, у яких помилка не перевищує 5 %.

* Кольором виділено варіанти, у котрих помилка не перевищує 10 %.

* Кольором виділено варіанти, у яких помилка перевищує 10 %.

Для розв'язку рівнянь термодинамічного стану газу необхідно визначити масу кожного компонента і температуру газу всередині бульбашки. Маса може змінюватися внаслідок масообмінних процесів на поверхні та в об'ємі бульбашки, а температура визначається теплообмінними процесами бульбашки з навколишнім середовищем та ходом термодинамічних процесів.

1.5.3. Тепло- і масообмінні процеси біля поверхні бульбашки

На границі газового середовища бульбашки і рідини відбуваються інтенсивні тепло- й масообмінні процеси. Власне, має місце обмін енергією та масою між порівняно малоенергоємним середовищем бульбашки й енергоємним середовищем рідини. Оскільки одним із завдань дисертаційної роботи є дослідження та інтенсифікація тепло-масообмінних процесів на міжфазній поверхні газової бульбашки – на цих питаннях необхідно зупинися детальніше. На сьогодні найбільш повне відображення процесів, які відбуваються на межі бульбашки, ґрунтується на молекулярно-кінетичній теорії газів і висвітлено в роботах [1.126, 1.127].

Розглядаючи рух молекул із центра кулі площею $4\pi R^2$ до її границь виділяють чотири потоки молекул, які перетинають чотири площі кіл (πR^2). Згідно з роботою [1.127] інтенсивність масообміну біля поверхні бульбашки (I) визначено як різницю між кількістю газу, що випаровується з рідини за одиницю часу, та кількістю газу, який конденсується,

$$I_g = \frac{1}{4}\left[\alpha_m^* \rho_s u_{s(Ts)} - \alpha_m \rho_v u_{v(Tb)}\right], \qquad (1.11)$$

де α_m^* – частка молекул газу, що потрапляють у газове середовище бульбашки; ρ_s – густина газу біля поверхні випаровування, кг/м^3; u_s – середньоарифметична швидкість теплового руху молекул газу біля поверхні рідини з температурою T_s, м/с; α_m – частка молекул газу, що при співударянні взаємодіють з поверхнею

рідини; ρ_v – густина газу в бульбашці, кг/м^3; $u_{v(Tb)}$ – середньоарифметична швидкість теплового руху молекул газу при температурі T_b, м/с. Згідно з формулою (1.11) масовий потік вважається позитивним, якщо він рухається від рідини до газу. Частки молекулярних потоків α_m (α_m^*) називають коефіцієнтом конденсації (випаровування), або коефіцієнтом акомодації. У роботі [1.127] їх прийнято рівними між собою.

Розглядаючи взаємодію молекул парогазового середовища зі стінкою бульбашки, в [1.127] визначено питомий тепловий потік (*q)* через міжфазну поверхню

$$q = 0.25\rho_v u_{v(Tb)} c_v (T_s - T_b) + I_g c_v T_s, \qquad (1.12)$$

де c_v – масова теплоємність газу, Дж/(кг·°С). Тепловий потік вважається позитивним, якщо він спрямований від рідини до газового середовища бульбашки.

Згідно з положеннями молекулярно-кінетичної теорії газів (МКТ) середньоарифметична швидкість теплового руху молекул газу в бульбашці залежить від температури T_b і визначається за формулою

$$u_{v(Tb)} = \sqrt{\frac{8R_\mu T_b}{\pi\mu_v}}\ . \qquad (1.13)$$

Завдяки відкритому датським фізиком М. Кнудсеном закону для течії ультрарозрідженого газу по циліндричному капіляру, інтенсивність масообмінних процесів можна визначити через різницю тисків. Якщо газове середовище розріджене, різницю потоків маси на границі парової бульбашки розраховують за рівнянням Герца–Кнудсена [1.128]

$$I_g = \alpha_g \frac{P^*_{g(T)} - P_g}{\sqrt{\frac{2\pi R_\mu T_{(R,\tau)}}{\mu_g}}}, \qquad (1.14)$$

де α_g – коефіцієнт акомодації відповідного газу; $P^*_{g(T)}$ – парціальний тиск газу біля поверхні бульбашки, Па; $T_{(R,\tau)}$ – температура поверхні випаровування. Для

визначення тиску $P_g^* = f(T_R)$ часто застосовують рівняння Клапейрона-Клаузіуса.

Коефіцієнти акомодації залежать від природи газу та температури поверхні й визначаються експериментальним шляхом. Наприклад, згідно експериментальними даними, наведеними в роботі [1.129], коефіцієнт акомодації водяних парів при температурі рідини 40 °С становить $1{,}3 \cdot 10^{-4}$. З підвищенням температури він зростає. На думку ряду авторів, рівняння Герца–Кнудсена можна застосовувати для визначення швидкості як випаровування, так і конденсації. У цьому випадку $P_g > P_g^*$ та напрям потоку молекул змінюється на протилежний. Однак відсутні достовірні докази того, що *a* завжди має одну й ту ж саму величину як для випаровування, так і для конденсації. Робіт, присвячених визначенню *a* для конденсації, взагалі досить мало.

Оскільки коефіцієнт акомодації, як правило, невідомий, то в роботах [1.127, 1.130] пропонується його задавати довільно, і це, на думку автора, призведе до автоматичного утворення певної різниці температур $(T_S - T_b)$, яка також є невідомою, але разом з коефіцієнтом акомодації правильно описує масообмінні процеси. Хибність зробленого висновку обумовлена припущенням про однонаправленість руху молекул при конденсації або випаровуванні. Проте в дійсності конденсація чи випаровування є результуючим процесом різнонаправлених рухів молекул, за рахунок чого поряд з масообмінними також ідуть інтенсивні теплообмінні процеси. Тому стрибок температури визначається впливом не одного, а одразу двох факторів.

Рівняння Герца–Кнудсена широко застосовують для моделювання бульбашок з розрідженим газом, наприклад у випадку кавітації. Оскільки важливою умовою застосування цього рівняння є відсутність співударяння молекул між собою, область його коректного використання обмежується бульбашками, радіус яких не перевищує довжини вільного пробігу молекул газу.

Для молекул води, що мають розмір $3{,}8 \cdot 10^{-10}$ м, середня довжина вільного пробігу в газовій фазі становить, м,

$$\bar{l} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P} = \frac{1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 273}{\sqrt{2}\cdot 3{,}1415\cdot\left(3{,}8\cdot 10^{-10}\right)^2\cdot 0{,}101\cdot 10^6} = 5{,}9\cdot 10^{-8}.$$

Для метану, при нормальних умовах [131] $\bar{l} = 4{,}7\cdot 10^{-8}$, м. Для більшості молекул газів середня довжина вільного пробігу в газовій фазі становить $\bar{l} \approx 3 \div 7\cdot 10^{-8}$ м. Бульбашки таких розмірів дуже малі! Крім того, ця величина зменшується пропорційно збільшенню тиску, який у випадку гідратоутворення метану може становити 4 МПа.

Незважаючи на те, що вищенаведений опис тепло- та масообмінних процесів підходить тільки для розрідженого середовища всередині бульбашки, ряд авторів стверджує, що її можна застосувати і для кипіння [1.132]. Деякі автори відмічають, що формула Герца – Кнудсена дає дуже занижену величину витрат при тій же різниці й немалих *a*. Головною причиною, ймовірно, є співударяння із сусідніми молекулами, бо розміри бульбашки значно (на 3÷4 порядки) перевищують середню довжину вільного пробігу молекул газу. Саме тому, на нашу думку, для урахування масообмінних процесів газопарових бульбашок необхідно застосовувати опис дифузійних процесів.

1.5.4. Механізм дифузії

Швидкість утворення газового гідрату може обмежуватися не лише швидкістю відведення теплоти із зони реакції, але й швидкістю підведення молекул газу до водяних кластерів. Цей процес можна описати засобами дифузії. У системі з градієнтом концентрації речовини дифузійний потік визначається ***першим законом Фіка***, а швидкість зміни концентрації речовини в цій точці, зумовлена дифузією, визначається ***другим законом Фіка.***

За рахунок дифузії газів у газовому середовищі відбувається транспортування молекул до зони реакції, відбувається тепло- та масообмін. Коефіцієнт дифузії газів залежить від температури та тиску. Ця залежність описується рівнянням [1.133]

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^m \cdot \frac{P_0}{P} \quad , \tag{1.17}$$

де D_0 – коефіцієнт дифузії при відомих значеннях температури (T_0) і тиску (P_0), м^2/с; D – коефіцієнт дифузії при довільних значеннях температури (T) та тиску (P), м^2/с; m – коефіцієнт виду газу, значення якого лежать у межах 1,5÷2,0, табл. В.1. Коефіцієнти дифузії зменшуються зі збільшенням молекулярної маси вуглеводнів і зростають при підвищенні температури.

Для розрахунку утворення газових гідратів можна застосувати ті ж закони дифузії. Коефіцієнти дифузії газів у рідинах дуже залежать від природи рідини та газу, але загалом є суттєво меншими за дифузію у газовому середовищі. У різних джерелах наводяться різні значення коефіцієнта дифузії для газів у воді, проте у середньому вони знаходяться на рівні $0{,}8 \div 2 \cdot 10^{-9}$ м^2/с. Коефіцієнти молекулярної дифузії для деяких газів у воді наведено в табл. В.2.

Тиск мало впливає на коефіцієнт дифузії газів у рідині. У розрахунках необхідно брати до уваги вплив температури на коефіцієнт молекулярної дифузії. У роботі [1.134] наведено лінійну формулу для врахування впливу температури на коефіцієнт дифузії у рідині

$$D_t = D_{20}\left(1 + b\left(t - 20\right)\right), \tag{1.18}$$

де b – коефіцієнт, який залежить від властивостей рідини.

Експериментальні дані для різних газів [1.135] свідчать про нелінійний характер зростання коефіцієнтів дифузії при підвищенні температури. Для метану рекомендується застосовувати залежність, м^2/с,

$$D_g = 4.4\left(\frac{T - 230}{100} \right)^2 \times 10^{-9}. \tag{1.19}$$

Найменші помилки дає експоненціальна апроксимація формулою виду

$$D = D_0 \cdot e^{kt}, \tag{1.20}$$

де D_0 – коефіцієнт дифузії при температурі 0°С, м^2/с; k – апроксимаційний коефіцієнт; t – температура, °С. Для окремих газів апроксимаційні коефіцієнти для розрахунку дифузії наведено в табл. В.2.

Екзотермічний процес розчинення газів у воді має не менш важливе значення ніж дифузія. На розчинність газів впливає температура та тиск. У цілому, при підвищенні температури розчинність газів у воді зменшується, а при підвищенні тиску - збільшується. Розчинність деяких газів у воді при різних температурах наведено в табл. В.3., а теплота, яка при цьому виділяється, показана в таблиці В.4. Надходження теплоти від процесу розчинення газу може суттево впливати на інтенсивність гідратоутворення і потребує урахування при математичному моделюванні.

Вода, яка використовується для утворення гідратів, не завжди дистильована. В окремих випадках вона може містити значну кількість розчинених солей. У розчинах електролітів гази розчиняються значно гірше, ніж у чистій воді [1.136]. Для сталої швидкості гідратоутворення концентрація газу у воді повинна залишатися сталою. Тому при підвищенні концентрації солей у воді необхідно збільшувати тиск газу.

У роботі [1.137] розглянуто вплив дифузії на процес гідратоутворення на поверхні крапель води чи льоду, які перебувають у газовій фазі. У цій роботі отримано рішення на основі другого закону Фіка і показано, що після утворення поверхневого шару гідрату швидкість його утворення значно сповільнюється. Розрахунки виконані без урахування екзотермічності процесу гідратоутворення.

Таким чином, у математичних моделях опису масообмінних процесів на поверхні газової бульбашки не враховуються такі процеси, як дифузія газів до зони гідратоутворення, процеси утворення і дисоціації газогідратів, дифузія й розчинність газів у воді та теплові ефекти, що її супроводжують, вплив концентрації розчинених у воді солей. Математичне моделювання процесів синтезу гідратів потребує врахування дії цих факторів.

1.5.5. Теплопередача і фазові переходи в рідині

Не лише тиск, але й температура рідини відіграє велику роль в утворенні газових гідратів, а температура на поверхні бульбашки визначає її динамічні характеристики. Складність розрахунку поля температур рідини привела до введення авторами математичних моделей різноманітних спрощуючих припущень. У багатьох роботах [1.106, 1.107, 1.138] температура рідини вважається постійною.

Найбільш коректний опис теплопередачі в шарі рідини, що оточує рухливу стінку бульбашки наведено в роботі [1.110], де знаходимо формулу

$$\frac{\partial\left(\rho_r c_r T_{(x,\tau)}\right)}{\partial\tau}+\dot{x}\frac{\partial\left(\rho_r c_r T_{(x,\tau)}\right)}{\partial x}=\frac{1}{x^2}\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_r x^2\frac{\partial T_{(x,\tau)}}{\partial x}\right). \qquad (1.21)$$

де $\dot{x}$ – швидкість руху стінки бульбашки. Це рівняння не містить складової внутрішніх джерел теплоти і тому не дозволяє розрахувати фазоперехідні процеси, котрі мають місце при утворенні газових гідратів.

1.6. Особливості дисоціації газових гідратів

Отримання метану з природніх газових гідратів тісно пов’язане з дослідженнями його дисоціації в різних умовах [1.139-1.143]. Важливою особливістю газових гідратів є можливість тривалого зберігання в нерівноважних умовах – самоконсервація [1.92, 1.144]. Вона дозволяє значно спростити та здешевити засоби його зберігання та транспортування. Проте, за нерівноважних умов дисоціація ГГ хоч і сповільнюється, але не припиняється зовсім. Зважаючи на те, що природний газ є пожежо-вибухонебезпечним та «парниковим» газом, питання його виділення при транспортуванні та зберіганні є надзвичайно важливими. Саме тому, задачі, пов’язані з дисоціацією газових гідратів мають велике практичне значення.

У роботі [1.145] розглянуто дисоціацію гідрату метану при від’ємних температурах у щілястих середовищах. Гідродинаміку транспортування суміші дисоціюючого гідрату з рідиною досліджено в [1.146]. Рядом авторів досліджувався розклад газових гідратів природнього походження під водою

[1.147]. Вплив дисоціації гідратів на пружні властивості ґрунту розглянуто в роботі [1.148]. В роботі [1.149] пропонується синтезувати і зберігати гідрат у герметичних ємностях, які знаходяться під надлишковим тиском. Ураховуючи що мінімальний тиск утворення гідрату метану 3,5-4,0 МПа, такі ємності будуть мати занадто велику металоємність. Принципову конструкцію сховища для зберігання гідратів у вигляді півкулі наведено в [1.150]. Температурний режим сховища залежить від теплотехнічних характеристик його шатра та основи і визначає термін зберігання гідрату та інтенсивність його дисоціації. Опір теплопередачі огороджуючих конструкцій цих сховищ повинен визначатися з урахуванням теплових процесів що відбуваються при дисоціації ГГ в нерівноважних умовах.

Дослідження процесів тепло-масообміну при самоконсервації газових гідратів є цікавим не лише з практичної, але й з теоретичної точки зору. Задачі нестаціонарної теплопровідності з рухомими граничними умовами називають задачами Стефана. Танення льоду, твердіння металу, сушіння деревини- це лише окремі приклади застосування таких задач. Для їх розвязку застосовують як аналітичні [1.151, 1.152], так і цифрові методи [1.142, 1.153-1.157]. Для вдосконалення способів зберігання та транспортування ГГ в нерівноважних умовах необхідне створення математичної моделі теплових процесів що відбуваються при розкладанні газового гідрату.

Для оцінки втрат газу при транспортуванні та зберіганні вкрай важливо дослідити процеси дисоціації ГГ. Аналіз літературних джерел [1.92, 1.145, 1.158, 1.159] показує, що наявність кірки на поверхні ГГ не є достатньою умовою його самоконсервації. На процес дисоціації впливають: термобаричні умови навколишнього середовища, склад і мікроструктура гідрату, розміри шматочків гідрату, вкраплення породи, тощо. Відомо, що різноманітні комбінації цих факторів призводять до того, що швидкість дисоціації газогідрату може різнитися в межах 5 порядків [1.160], проте єдина теоретична основа цього процесу відсутня.

При видобутку, зборі, підготовці і промисловий обробці газу і нафти спостерігається утворення газогідратів в різних ділянках трубопроводів [1.161, 1.162]. Відкладаючись на внутрішніх стінках труб, гідрати різко зменшують їх пропускну здатність і можуть привести до аварійної зупинки експлуатації газопроводу. Це призводить до зниження пропускної спроможності трубопроводів, а в ряді випадків і до їх зупинки. Тому усунення гідратоутворення у видобутку і транспорті нафти і газу є однією з важливих і актуальних проблем.

Найбільш часто закупорки газопроводу відбуваються в зимовий період в зв'язку зі значним охолодженням газового потоку який рухається в трубопроводі. Утворення гідратів може мати місце на всіх газопроводах, за винятком тих, що транспортують газ з точкою роси водяної пари нижче мінімальної робочої температури.

У вітчизняній і зарубіжній практиці до теперішнього часу не знайдено універсального способу боротьби з газогідратами в свердловинах і трубопроводах. Це пов'язано, перш за все, з різними умовами утворення газогідратів в процесі видобутку нафти і газу, а також з безліччю різноманітних конструкцій свердловин і трубопроводів. Вибір методів ліквідації гідратів визначається місцем їх накопичення, кількістю і характером гідратної пробки, складом гідрату, а також наявними засобами ліквідації.

Відомо кілька способів боротьби з гідратними пробками, що вже утворилися [1.163, 1.164]: закачування в газопроводи інгібіторів; зниження тиску в газопроводі; підігрів газу і локальний підігрів місць відкладення гідратів. У якості інгібіторів можуть застосовуватися метиловий спирт (метанол), розчин діетиленгліколю (ДЕГ), триетиленгліколя (ТЕГ) і розчин хлористого кальцію. Ефективність їх застосування залежить від умов гідратоутворення.

При частковій закупорці робочого перетину, коли забезпечується рух газового потоку, ліквідація гідратів можлива шляхом транспорту через трубу теплоносія або інгібітору. Найбільш складно піддаються ліквідації суцільні гідратні пробки, які перекривають увесь перетин трубопроводу. При встановленні місця накопичення такої пробки на якій-небудь ділянці

трубопроводу необхідно в першу чергу порушити суцільність гідратів, що можливо шляхом підігріву трубопроводу, подачею інгібітора чи іншими способами [1.165].

Найбільш доступним методом ліквідації накопичених гідратів є метод зниження тиску, який широко застосовується [1.166–1.168], проте потребує дуже багато часу. Зниження тиску дає позитивний ефект при ліквідації гідратної пробки, лише при позитивних температурах. При негативних температурах навколишнього середовища цей метод малоефективний.

Найдешевшим способом усунення газогідратних пробок є локальне прогрівання ділянки газопроводу [1.169]. Проте, не завжди є доступ до необхідної ділянки газопроводу. Крім того, газогідратна пробка оплавляється біля стінок трубопроводу і внаслідок різниці тисків може рухатися по трубопроводу.

Для зниження собівартості видобутку і транспортування газу, актуальним завданням є вдосконалення існуючих і розробка нових методик усунення гідратних пробок, які враховують комплексний вплив всіх процесів, що протікають при експлуатації газопроводів.

З огляду на специфічні особливості взаємодії електромагнітних хвиль з дисперсними системами [1.170–1.172] (селективність, керованість і висока швидкість нагріву, можливість перетворення в інші види фізичних полів і ін.) використання енергії високочастотних (ВЧ) і надвисокочастотними (НВЧ) електромагнітних полів (ЕМП) для руйнування газогідратів має перспективне практичне значення [1.173, 1.174]. Так як трубопровід в радіофізичному плані являє собою направляючу систему, то внаслідок згасання енергії електромагнітних хвиль по всій її довжині даний метод доцільно застосовувати при ліквідації суцільних гідратних пробок.

Гідрати природних газів характеризуються комплексною відносною діелектричною проникністю, тобто є діелектриками з втратами [1.175, 1.176]

$$\dot{\varepsilon}_{(\omega,T,P)} = \left[\varepsilon'_{(\omega,T,P)} - j\varepsilon''_{(\omega,T,P)} \right], \qquad (1.22)$$

де ω – циклічна частота, рад/с; ε’, ε” – відносна діелектрична проникність і фактор втрат діелектрика; *j* – уявна одиниця. Як комплексна діелектрична проникність в цілому, так і її уявна і дійсна частини є функціями частоти електромагнітного поля і термодинамічної стану середовища (тиску і температури).

Уявна частина діелектричної проникності визначає густину джерел теплоти, які виникають в матеріалі під дією високочастотного електромагнітного поля, у відповідності з виразом

$$q_V = \omega \varepsilon' \varepsilon_0 tg\delta \cdot E^2, \;\; tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{1.23}$$

де tgδ – тангенс кута діелектричних втрат; *E* – напруженість електричного поля, В/м.

В [1.177] розглянуто питання плавлення парафінових пробок у нафтопроводах за допомогою моди H_{11}. В [1.178, 1.179] наведено експериментальні дані дисоціації газогідрату в трубопроводі за допомогою моди H_{11}. Питання дисоціації газогідратів НВЧ випроміненням розглядалося в [1.180]. Розрахунки виконано для моди E_{01}. В [1.181] розглянуто розрахунок плавлення парафінових пробок за допомогою моди H_{01} НВЧ випромінення. Для розгляду дисоціації газогідратів в реальних газопроводах різних діаметрів необхідно враховувати їх роботу в багатомодовому режимі.

Дисоціація газогідратів та плавлення парафінів у свердловинах під впливом Т-хвиль ВЧ випромінення розглянута в [1.180] проте залежність внутрішніх стоків теплоти від температури газогідрату автором не врахована, а свердловина розглядалася як аналог коаксіальної лінії. В роботі [1.181] не враховано теплообмін вздовж трубопроводу, не враховано зміну джерел теплоти внаслідок танення гідрату та не враховано дисоціацію гідрату при проходженні ЕМ хвиль в ньому. В [1.182] авторами розглянуто лише поглинання ЕМ хвиль в металевих елементах свердловини (в НКТ) а від НКТ передача теплоти до гідрату відбувається шляхом теплопровідності. При такому способі підвід енергії є

нераціональним оскільки замість прогрівання газогідрату чи парафіну відбувається прогрівання усіх елементів свердловини.

Розрахунки дисоціації газогідратів та плавлення парафінів у роботах [1.180, 1.183] виконано лише для однорідного середовища усередині газопроводу. Проте, при стаціонарному розміщенні НВЧ випромінювача частина газопроводу буде заповнена газом, а частина газовим гідратом- тобто середовище буде неоднорідним. Крім того, ця неоднорідність буде змінюватися з часом.

Таким чином, аналіз літературних джерел показує, що для коректного розрахунку руйнування газогідратної пробки в газопроводі за допомогою НВЧ випромінення необхідно врахувати ряд факторів: багатомодовість реального трубопроводу; неоднорідність середовища діелектрика; температурну залежність об’ємних стоків теплоти у газовому гідраті. Тому, метою досліджень є термодинамічні умови розкладання газового гідрату надвисокочастотним випромінюванням (НВЧ) всередині сталевого газопроводу, та встановлення особливостей розкладання газового гідрату в трубопроводі при об'ємному нагріванні НВЧ електромагнітним випромінюванням.

1.7. Висновки до розділу 1

Таким чином, аналіз літературних джерел дозволяє зробити такі висновки:

1. Для тисків до 100 МПа склад газогідратів газоподібних алканів можна вважати близьким до стехіометричного, а різний газовміст синтетичного гідрату пояснюється лише його «забруднення» льодом. Тому, газовміст таких гідратів можна застосовувати як показник якості синтезованого гідрату.

2. Швидкості процесів синтезу і дисоціації газогідратів залежать від різноманітних факторів і можуть змінюватися в широких межах. Для встановлення кількісних характеристик цих процесів потрібні додаткові дослідження.

3. Для розрахунку процесів гідратоутворення на поверхні газопарових бульбашок необхідно створити математичну модель яка повинна комплексно враховувати вплив багатьох факторів: склад і теплофізичні властивості газових сумішей, тепло- та масообмін біля поверхні бульбашки в умовах значних надлишкових тисків. Також потребують урахування фазоперехідні процеси у рідині й газовій фазі бульбашки.

4. Незважаючи на велике різноманіття технологічних засобів для створення розвиненої міжфазної поверхні, аналіз технологій синтезу газових гідратів показує їх низьку ефективність. Для вдосконалення технології промислового синтезу газових гідратів важливим є одночасне виконання таких умов: термобаричні умови повинні бути в зоні гідратоутворення; необхідно забезпечити необхідну концентрацію компонентів на міжфазній поверхні; площа міжфазної поверхні має бути максимальною; потрібно забезпечити відведення теплової енергії із зони гідратоутворення, намагаючись уникати утворення льоду.

5. Аналіз літературних джерел свідчить про недостатню кількість інформації щодо температурного режиму дисоціації газових гідратів у нерівноважних умовах. Дисоціація газогідратів під дією поверхневого підведення теплоти потребує детальних досліджень. Зокрема, для визначення температурного режиму на поверхні та в глибинних шарах масиву дисоціюючого газового гідрату доцільно застосувати експериментальні методи досліджень.

6. Потребує вдосконалення перспективний метод руйнування ГГ пробок в газопроводах за допомогою надвисокочастотного електромагнітного випромінення. Зокрема необхідно дослідити можливість застосування багатомодового режиму транспортування електромагнітного випромінення в сталевих газопроводах для збільшення «далекобійності» випромінювачів.

7. У роботах [1.143, 1.162, 1.174] автором наведено структуру та теплофізичні характеристики газових гідратів, проаналізовано способи їх синтезу та дисоціації. Описано засоби боротьби з відкладеннями газогідратів в газовому обладнанні та встановлено, що розвиток газогідратних технологій

потребує дослідження теплофізичних процесів, які відбуваються на міжфазій поверхні бульбашок і у глибині газогідратного масиву.

Список використаних джерел до розділу 1

1.1. Milkov A.V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there?/ Earth-Science Reviews. – 2004. – Vol. 66, Iss. 3–4. – P. 183–197.

1.2. Diaconescu C.C. Geophysical evidence for gas hydrates in the deep water of the South Caspian Basin / C.C. Diaconescu, R.M. Kieckhefer, J.H. Knapp // Marine and Petroleum Geology. – 2001. – P. 209 – 221.

1.3. Gas hydrates: past and future geohazard?/ M. Maslin, M.Owen, R.Betts [et. al.] // Natural resources. – 2010. – № 8. – P. 5 – 9.

1.4. Клименко В.В. Газогідратні родовища в акваторії Чорного моря та перспективи їх розробки / В.В. Клименко, М.Л. Зоценко, М.М. Педченко// Тези 61-ї наукової конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів університету. – Полтава: ПолтНТУ, 2009. – Т. 1. – С. 91 – 95.

1.5. Современное состояние газогидратных технологий / В. С. Якушев, В. Г. Квон, Ю.А. Герасимов, В.А. Истомин. – М.: ИРЦ Газпром, 2008. – 88 с.

1.6. Клименко В.В. Застосування газогідратних технологій для стискування газу, розділення газових сумішей та транспорту газу / В.В. Клименко, О.Л. Мельников, О.В. Скрипник // Тези 61-ї наукової конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів Полтавського національного технічного університету ім. Ю. Кондратюка, 15 – 17 квітня 2009 р. – Полтава: ПолтНТУ, 2009. – Т. 1– С. 89 – 91.

1.7. Газотурбінний привід з газогідратним дотискувачем паливного газу [Електронний ресурс] / В.В . Клименко, М.В. Босий, В.П. Парафійник, С.О. Прилипко // Холодильна техніка та технологія. – 2014. – № 4 (150) – С. 10 – 37. – Режим доступу http://nbuv.gov.ua/UJRN/htit_2014_4_8

1.8. Семенов А.П. Газогидратное разделение газовых смесей / А.П. Семенов, В.А. Винокуров // Тезисы докладов, Международная конференция «Перспективы освоения газогидратных месторождений» (17–18 ноября 2009 г.). – Москва, – 2009. – С. 156 – 159.

1.9. Клименко В.В. Молекулярно-коагуляционный механизм образования газовых гидратов при аккумулировании холода / В.В. Клименко, С.В. Лопатенко // Тепловые режимы и охлаждение радиоэлектронной аппаратуры: науч.-техн. сб. – Одесса, 1994. – № 1 – 2. – С. 34 – 39.

1.10. Клименко В.В. Підвищення ефективності використання природного холоду в плодоовочесховищах / В.В. Клименко, О.В. Скрипник, М.В. Личук // Холодильна техніка та технологія. – 2013. –Т. 49, № 6. – С. 55 – 59.

1.11. Клименко В.В. Газогидратные аккумуляторы холода / В.В. Клименко, В.Н. Корниенко // Холодильная техника. – 1989. – № 1. – С. 33 – 37.

1.12. А.с. 1719813, МКИ5 F 25 B15/02. Способ получения холода / В.В. Клименко (СССР). – № 4779423/06; заявл. 09.01.1990; опубл.15.03.92. Бюл. № 10.

1.13. Скрипник О.В. Виготовлення безпористих деталей з використанням газогідратних технологій / О.В. Скрипник, В.В. Клименко, В.В. Святський, А.А. Вихтоденко // Scientific Horizons – 2015: materials of the XI International scientific and practical conference, september 30 – october 7, Sheffield, UK. – Sheffield: Science and education LTD, 2015. – Vol. 11. Technical sciences.Construction and architecture. – P. 27 – 29.

1.14. Пат. 53196 Україна, F04F 1/00. Спосіб видобування і підготовки природного газу / В.В. Клименко, М.М. Педченко, М.Л. Зоценко, Л.О. Педченко – № u201004096; заявл. 08.04.2010; опубл. 27.09.2010, Бюл. № 18.

1.15. Пат. 53195 Україна, F04F 1/00. Установка для підготовки природного газу / В.В. Клименко, М.М. Педченко, М.Л. Зоценко, Л.О. Педченко − № u201004095; заявл. 08.04.2010; опубл. 27.09.2010, Бюл. № 18.

1.16. Підвищення ефективності видобування і підготовки газу з виснажених родовищ шляхом застосування газогідратної технології / В.В. Клименко, М.Л. Зоценко, О.В. Бандуріна, Л.О. Педченко // Сучасні технології в

машинобудуванні, транспорті та гірництві: Вісн. КрНУ ім. М. Остроградського. – 2012. – Вип. 2(73). – С. 92 – 95.

1.17. Скрипник О.В. Перспективні напрямки технологічного застосування гідратів двооксиду вуглецю / О.В. Скрипник, В.В. Святський // Вісник Херсонського національного технічного університету. – Херсон : ХНТУ. – 2017. – № 2(61). – С. 114 – 118.

1.18. Применение гидратов в технологиях хранения CO_2 / Г.В. Жук, А.И. Пятничко, П.Ф. Гожик, В.В. Клименко // Енергоефективність – 2010: тези доп. Міжнар. наук.-практ. конф., 19 – 21 жовт. 2010 р., Київ. – К.: Ін-т газу НАНУ, 2010. – С. 48 – 51.

1.19. Онищенко В.О. Застосування газогідратних технологій в нафтогазовій промисловості / В.О. Онищенко, В.В. Клименко // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2011. – № 4(41). – С. 5 – 8.

1.20. П'янило Я.Д. Моделювання процесу заміщення газів у пористих середовищах // Прикл. проблеми мех. і мат. – 2011. – Вип. 9. – С. 181 – 189.

1.21. Пат. 85444 Україна МПК E21B 43/25 E21B 43/00 C10L 3/00 C07C 9/00 C01B 31/20 Спосіб виділення вуглеводневого газу з газового гідрату та спосіб зв'язування діоксиду вуглецю / Грьоуе А., Квамме Б., Ховард Д. Д., Болдуін Б. А., Стівенс Д. С., Зорнез Д. Р. – №0200704416; заявл. 22.09.2005; опубл. 26.01.2009; Бюл. №2.

1.22. Оценка возможности захоронения углекислого газа в крио-литозоне Западной Сибири / А.Д. Дучков, Л.С. Соколова, Д.Е. Аюнов, М.Е. Пермяков // Криосфера Земли. – 2009. – Т. XIII, № 4. – С. 62 – 68.

1.23. Череповицын А.Е. Целесообразность применения технологий секвестрации CO_2 в России [Электронный ресурс] / А.Е. Череповицын, К.И. Сидорова, Н.В. Смирнова // Нефтегазовое дело. – 2013. – №5. – С. 459 – 473. – Режим доступа: http://ogbus.ru/issue/view/issue50013

1.24. Клименко В.В. Науково-технічні основи газогідратної технології (термодинаміка та кінетика процесів, схемні рішення) автореф. дис. докт. техн. наук.: 05.14.06. – К., 2012. – 40 с.

1.25. CO_2 Capture by Injection of Flue Gas or CO_2-N_2 Mixtures into Hydrate Reservoirs: Dependence of CO2 Capture Efficiency on Gas Hydrate Reservoir Conditions [Electronic resourse]/A. Hassanpouryouzband, J. Yang, B. Tohidi, Chuvilin E., Istomin V., Bukhanov B., and A. Cheremisin // Environmental Science and Technology. – 2018. – Vol.52, Iss.7. – P. 4324 – 4330. – URL:http://pubs.ecs.org/loi/estheg

1.26. Hassanpouryouzband A. Geological CO_2 Capture and Storage with Flue Gas Hydrate Formation in Frozen and Unfrozen Sediments: Method Development, Real Time-Scale Kinetic Characteristics, Efficiency, and Clathrate Structural Transition/ A. Hassanpouryouzband, J. Yang, B. Tohidi, Chuvilin E., Istomin V., Bukhanov B. // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2019. – №7 (5). – P. 5338 – 5345.

1.27. Kyuchul S., Youngjune P., Minjun C, Keun-Pil P., Dae-Gee H., Jaehyoung L., Se-Joon K. and Huen L. Swapping Phenomena Occurring in Deep-Sea Gas Hydrates // Energy & Fuels.– 2008. – № 22. – P. 3160 – 3163.

1.28. Liang Mu. Experimental Study on Methane Production from Hydrate-Bearing Sandstone by Flue Gas Swapping / Liang Mu, Nicolas von Solms // Energy & Fuels. – 2018. – №32 (8). – P. 8167 – 8174.

1.29. Hassanpouryouzband A. Insights into CO_2 Capture by Flue Gas Hydrate Formation: Gas 2 Composition Evolution in Systems Containing Gas Hydrates and Gas 3 Mixtures at Stable Pressures/A. Hassanpouryouzband, J. Yang, B. Tohidi, Chuvilin E., Istomin V., Bukhanov B., A. Cheremisin // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2018. – №6 (5). – P. 5732 – 5736.

1.30. Дядин Ю.А. Газовые гидраты / Ю.А. Дядин, А.Л. Гущин // Соросовский образовательный журнал. Новосиб. гос. ун-т. – 1998. – №3. – С. 55– 64.

1.31. Геология и геохимия нефти и газа / О.К. Баженова, Ю.К. Бурлин, Б.А. Соколов, В.Е. Хаин – М.: МГУ, 2000. – 384 с.

1.32. Бондаренко В.І. Газогідрати. Гідратоутворення та основи розробки газових гідратів: монографія / В.І. Бондаренко, О.Ю. Витязь, М.Л. Зоценко та ін. – Дніпропетровськ: «Літограф», 2015. – 219 с.

1.33. Бык С.Ш. Газовые гидраты / С.Ш. Бык, Ю.Ф. Макогон, В.Ш. Фомина. – М.: Химия. – 1980. – 296 с.

1.34. Kutnyi B. Main features of gas hydrates / B. Kutnyi, A. Nashvan // Journal of New Technologies in Environmental Science. – 2017. – 4/1 – P.165–170.

1.35. Моняков А.Ю. Газовые гидраты при высоких давлениях / А.Ю. Моняков, Ю.А. Дядин // Рос. хим. журнал – 2003. Т.47. – №3 – С. 28–42.

1.36. Дядин Ю.А. Соединения включения / Ю.А. Дядин, К.А. Удачин, И.В. Бондарюк. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. гос. ун-та, 1988. – 92 с.

1.37. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. Third edition. Boca Rator, London, New-York, CRC Press, 2008.

1.38. Короткова А.В. Супрамолекулярная химия как одно из перспективных направлений развития химической науки / А.В. Короткова, О.М. Плужник, Н.М. Потемкина // Успехи современной науки и образования. – 2017. – Т. 2, № 6. – С. 109 – 117.

1.39. Jeffrey G.A. Clathrate Inclusion Compounds // Journal of Inclusion Phenomena. – 1984. – Vol.1, iss.3. – C. 211 – 222.

1.40. Crystallographic Studies of Clathrate Hydrates. Part I/ D. W. Davidson,Y. P. Handa,C. I. Ratcliffe,J. A. Ripmeester,J. S. Tse,J. R. Dahn,F. Lee &L. D. Calvert// Molecular Crystals and Liquid Crystals. 1986. V. 141, P. 141–149.

1.41. Динамические, термодинамические и механические свойства газовых гидратов структуры I и II / Т.М. Инербаев, О.С. Субботин, В.Р. Белоскудов, Р.В. Белоскудов, Е. Кавазое, Д.-И. Кудо // Рос. хим. журнал. – 2003. – Т. XLVII, №3. – С. 19 – 27.

1.42. Kuhs W.F. (2004) The high pressure crystallography of gas hydrates High-Pressure Crystallography, ed. by A. Katrusiak and P. McMillan «NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry» 140 Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 475 – 494.

1.43. Lunine J.I., Stevenson D.J. Clathrate and ammonia hydrates at high pressure: Application to the origin of methane on Titan. Icarus, 1987. – V.70. – P. 61 – 77.

1.44. Platteeuw J.C., van der Waals J.H. Thermodynamic Properties of Gas Hydrates Mol. Phys. – 1958. – V.1. – P. 91 – 96.

1.45. Метастабильные состояния газовых гидратов при давлениях ниже давления равновесия лед-гидрат-газ / В.П. Мельников, А.Н. Нестеров, Л.С. Поденко, А.М. Решетников, В.В. Шаламов // Криосфера Земли. – 2011. – Т.15 №4. – С. 80–83.

1.46. Истомин В.А. Газовые гидраты в природных условиях/ В.А. Истомин, В.С. Якушев. – М.: Недра, 1992. – 236 с.

1.47. Овецький С.О. Розроблення методу підвищення технологічної та екологічної ефективності видобування газу з гідратних родовищ / С.О. Овецький, В.В. Савчук // Восточно-Европейский журнал передовых технологий – 2016. – 3/10 (81). – С. 41–47.

1.48. Анализ фазовых диаграмм газовых гидратов, сформированных на основе сложных углеводородных систем в природных условиях / А.Н. Гульков, В.Д. Лапшин, В.В. Слесаренко, А.А. Морозов, О.О. Щека // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – №S14. – С. 14–27.

1.49. Чувилин Е.М. Экспериментальное изучение образования гидратов CO_2 в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород / Е.М. Чувилин, О.М. Гурьева // Криосфера Земли. – 2009. – Т. XIII, № 3. – С. 70 – 79.

1.50. 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.

1.51. Self-preservation effect and dissociation rates of CH_4 hydrate / S. Takeya, T. Ebinuma, T. Uchida et al. // J. Crystal Growth. – 2002. – V. 237 – 239. – P. 379 – 382.

1.52. Эффект самоконсервации газовых гидратов / В.А. Истомин, В.С. Якушев, В.Г. Квон, Н.А. Махонина, Е.М. Чувилин // Газовая промышленность, спецвыпуск «Газовые гидраты». – 2006. – С. 36 – 46.

1.53. Stem L.A. Temperature, pressure and composition effects on anomalous or «self» preservation of gas hydrates / L.A. Stem, S. Circone, S.H. Kirby, W.B. Durham // Can. J. Phys. – 2003. – V. 81. – P. 271 – 283.

1.54. Pavlenko A.M. Organization of continuous cycle of production gas hydrate / A.M. Pavlenko, L.O. Pedchenko, M.M. Pedchenko // Modern problems and ways of

thir solution in science, transport, production and educatin: SWorld. – December 2012. – P. 18 – 27.

1.55. Behkish A. Novel correlations for gas holdup in large-scale slurry bubble column reactors operating under elevated pressures and temperatures / A. Behkish, R. Lemoine, R. Oukaci, B. I. Morsi // Chemical Engineering Journal. – 2006. – Vol. 115. – P. 157 – 171.

1.56. Чернов А.А. Новые методы получения газогидратов / А.А. Чернов, И.В. Мезенцев, А.В. Мелешкин, А.А. Пильник // Современная наука исследования, идеи, результаты, технологии. – 2015. – № 1 (16) – С. 159 – 164.

1.57. Пат. 2457010 РФ МПК B01D 9/00 C1. Способ получения газовых гидратов / Коверда В. П., Решетников А. В., Файзуллин М. З. – №2010146944/05; заявл. 17.11.2010; опубл. 27.07.2012, Бюл. 21

1.58. Нужин Е.В. Гомогенизация и гомогенизаторы: монография / Е. В. Нужин, А. К. Гладушняк. – Одесса: Печатный дом, 2007. – 263 с.

1.59. Розподіл дисперсності крапель по довжині факелу розпилу / А.О. Биченко, О.І. Дядченко, І.Г. Маладика // Проблемы пожарной безопасности. – 2008. – В. 24. – С. 28–33.

1.60. Штучні метаногідрати – як додатковий енергоресурс для України / Е.О. Максимова, М.П. Овчинніков, Р.С. Лисенко, К.М. Прокопенко // Геотехнічна механіка. – 2018. – № 139. – С. 49–58.

1.61. Луговський О.Ф. Способи та пристрої для отримання рідинного аерозолю / О.Ф. Луговський, А.В. Ляшок, Ю.О. Пижиков // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» Серія Машинобудування. – 2011. – №1(61). – С. 107–112.

1.62. Thomas D.B. Rapid Gas Hydrate Formation Processes: Will They Work? / D.B. Thomas, E.T. Charles, P.B. Mark // Energies. – 2010. – №3. – P.1154–1175.

1.63. Нарижный С.А. Влияние технологических факторов на эмульгирование жира в роторно-вихревом эмульгирующем устройстве / С.А. Нарижный // Молочна промисловість. – 2007. – №5(40).– С. 43–45.

1.64. Кобець О.М. Ресурсні дослідження відцентрових розпилювачів, виготовлених з різних матеріалів / О.М. Кобець, І.С. Давиденко, І.Р. Тонкоголос // Інженерія природокористування. – 2015. – №2(4). – С. 96–100.

1.65. Дослідження затрат потужності в парі ротор-статор у роторно-вихрових емульсорах при виробництві композиційних продуктів на базі сиру домашнього / М. Шинкарик, В. Ворощук, Г. Єресько, С. Кимачинський // Хімія. Хімічна, біологічна та харчова технології: Вісник тернопільського державного технічного університету. – 2008. – Т. 13. № 2. – С. 184–190.

1.66. Дейниченко Г.В. Експериментальна оцінка техніко-експлуатаційних параметрів ультразвукового пристрою для отримання водножирових емульсій / Г.В. Дейниченко, Г.М. Постнов, В.М. Червоний, М.А. Чеканов // Вібрації в техніці та технологіях.– 2017. № 1 (84). – С. 109–115.

1.67. Отримання водно-жирових емульсій за допомогою ультразвуку : монографія / Г.В. Дейниченко, Г.М. Постнов, М.А. Чеканов, В.М. Червоний, Д.А. Нечипоренко. – Харків: ФАКТ, 2013. – 192 с.

1.68. Ляшок А.В. Методика розрахунку ультразвукового диспергатора для розпилення в тонкому шарі / А.В. Ляшок // Вібрації в техніці та технологіях. – 2012. – № 1 (65). – С. 15–20.

1.69. Перепелкин К.Е. Газовые эмульсии / К.Е. Перепелкин, В.С. Матвеев. – Л.: Химия, 1979. – 198 с.

1.70. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение = Surfactants. A Practical Handbook / пер. с англ. – СПб.: Профессия, 2004. – 240 с. – ISBN 5-93913-068-2.

1.71. Chemistry and Technology of Surfactants / Edited by Richard J. Farn. – Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2006. – 315 p. – ISBN 978-14051-2696-0.

1.72. Dierker M., Schäfer H.J. Surfactants from oleic, erucic and petroselinic acid: Synthesis and properties (англ.) // European Journal of Lipid Science and Technology. – 2010. – Vol. 112, no. 1. – P. 122.

1.73. Якушев В.С. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне/ В.С. Якушев. – М.: ВНИИГАЗ, 2009. – 192 с.

1.74. Семенов М.Е. Синтез гидратов газов в лабораторных условиях / М.Е. Семенов, Е.Ю. Шиц // Технические науки - от теории к практике: сб. ст. по матер. XVII Междунар. науч.-практ. конф. Ч. II. – Новосибирск: СибАК, – 2013. – С. 55 – 61.

1.75. Нестеров А.Н. Моделирование гидратообразования газов в пористых средах из минерализованной влаги / А.Н. Нестеров // Тез. докл. научн.-практич. конф. «Комплексное освоение нефтегазовых месторождений юга Западной Сибири». – Тюмень, 1995. – С. 25.

1.76. Мельников В.П. Термодинамика и кинетика гидратообразования газов в пористых средах/ В.П. Мельников, А.Н. Нестеров // Тез. докл. конф. «Проблемы криолитологии Земли». – Пущино, 1998. – С.173 – 174.

1.77. Nucleation rates of methane hydrate from water in oil emulsions / A.S. Stoporev, A.Yu. Manakov, L.K. Altunina, L.A. Strelets, V.I. Kosyakov // Can. J. Chem. –2015. –V. 93, No8. – P. 882 – 887.

1.78. NRI measurement of hydrate growth and an application to advanced CO_2 sequestration technology / S. Hirai, Y. Tabe, K. Kuwano, K. Ogawa, K. Okazaki // Ann. NY Academy Sci. – 2000. – V.912. – P. 246 – 253.

1.79. Liu Experimental Study on the Methane Hydrate Formation from Ice Powders / Liu, Weiguo & Wang, Lijun & Yang, Mingjun & Song, Yongchen & Zhang, Liang & Li, Qianqian & Chen, Yunfei // Energy Procedia. – 2014. 61. – P. 619 – 623.

1.80. Шабаров А.Б. Экспериментальное исследование гидратообразования пропан-бутановой смеси / А.Б. Шабаров, А.В. Ширшова, М.Ю. Данько // Вестник ТюмГУ. – 2009. – № 6. – С.73 – 82.

1.81. Заводовский А.Г. Кинетика роста газогидрата фреона-12 при термоциклировании образца / А.Г. Заводовский, М.Ш. Мадыгулов, А.М. Решетников // Криосфера Земли. – 2017. – Т. XXI, № 5. – С. 55 – 62.

1.82. Kinetics of formation of methane end ethane gas hydrates / P. Englezos, N. Kalogerakis, P.D. Dholabhai, P.R. Bishnoi // Chem. Eng. Sci. – 1987. – V.42. – P. 2647 – 2658.

1.83. M. Freer, Erik & Sami Selim, M & Dendy Sloan, E. Methane hydrate film growth kinetics. Fluid Phase Equilibria. – 2001. – №185. – P. 65 – 75.

1.84. Запорожец Е.П. Исследования процессов образования и диссоциации гидратов / Е.П. Запорожец, Н.А. Шостак, В.В. Клюйко // Газовая промышленность. – 2016. – № 9 (743) – С. 50 – 58.

1.85. Ohmura Measurements of clathrate-hydrate film thickness using laser interferometry / Ohmura, Ryo & Kashiwazaki, Shigetoyo & H. Mori, Yasuhiko // Journal of Crystal Growth. –2000. –№218.– P. 372 – 380.

1.86. Нестеров А.Н. Применение поверхностно-активных веществ для интенсификации образования гидратов в технологиях транспорта и хранения газа / А.Н. Нестеров // Современное состояние газогидратных исследований в мире и практические результаты для газовой промышленности. – М.: ИРЦ Газпром, 2004. – С. 66 – 76.

1.87. Донцов В.Е. Процессы растворения и гидратообразования за ударной волной в жидкости с пузырьками из смеси азота и углекислого газа при наличии поверхностно-активного вещества / В.Е. Донцов // Теплофизика и аэромеханика. – 2009. – Т. 16, № 1. – С. 89 – 101.

1.88. Шагапов В.Ш. Период индукции гидратообразования при контакте газа и воды / В.Ш. Шагапов, А.В. Ялаев, О.А. Шепелькевич // Вестник ТюмГУ. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2015. – Т. 1, № 2(2). – С. 50 – 58.

1.89. Phenomenological modeling of hydrate formation and dissociation. / M.C.G. Chacin, R.G. Hughes, F. Civan, C.E Taylor // Advances in the Study of Gas Hydrates. – New York, NY, USA: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 2004. – P. 27 – 38.

1.90. Bondarenko V. Study of the formation mechanism of gas hydrates of methane in the presence of surface-active substances / V. Bondarenko, O. Svietkina, K. Sai // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – №5/6 (89). Technology organic and inorganic substances. – P. 48 – 55.

1.91. Бондаренко В. І. Про технологію виробництва штучних газових гідратів / В.І. Бондаренко, Е.О. Максимова, М.П. Овчинников // Уголь Украины. – 2015. – №12. – С. 33 – 37.

1.92. Овчинников М.П. Утилізація шахтного метану дегазаційних свердловин та його транспортування у твердому стані / М.П. Овчинников, К.А. Ганушевич, К.С. Сай // Геотехнічна механіка. – 2014. – №115. – С. 131 – 140.

1.93. Розробка математичної моделі інтенсифікації процесу гідратоутворення за результатами експериментальних досліджень / В.І. Бондаренко, К.С. Сай, К.А. Ганушевич, М.П. Овчинников // Розробка родовищ: зб. наук. пр. – 2015. – Т. 9. – С. 259 – 266.

1.94. Педченко М.М. Обґрунтування перспектив застосування рідинно-газового ежектора з подовженою камерою змішування в якості реактора гідратоутворення / М.М. Педченко, Н.М. Педченко // Нафтогазова інженерія: наук.-техн. зб. – К.: Вид-во БВЛ, 2016. – №1. – С. 227 – 235.

1.95. Клименко В.В. Застосування методу Брандона для отримання емпіричного рівняння кінетики процесу гідратоутворення / В.В. Клименко, М.В. Личук, М.В. Босий // Холодильна техніка та технологія, – 2013. – № 5 (145). – С. 59 – 63.

1.96. Дмитренко В. І. Дослідження впливу поверхнево-активних речовин та їх сумішей з електролітами на процес гідратоутворення / В. І. Дмитренко // Нафтогазова інженерія: наук.-техн. журн. – Полтава: ПолтНТУ, 2017. – №2. – С. 89 – 92.

1.97. Запорожец Е. П. Теоретические аспекты кинетики газовых гидратов / Е. П. Запорожец, Н.А. Шостак // Записки Горного института. – СПб., 2014. – Т. 210. – С. 11 – 20.

1.98. Образование гидратов природного газа в дисперсном льду, стабилизированном наночастицами диоксида кремния / Л.С. Поденко, А.О. Драчук, Н.С. Молокитина, А.Н. Нестеров // Криосфера Земли. – 2017. – Т. XXI, № 2. – С. 43 – 51.

1.99. Скрипник О. В. Газогідратна технологія утилізації двооксиду вуглецю із сатураторного газу цукрового виробництва / О. В. Скрипник, В. В. Клименко // Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація. – 2011. – Вип. 24, ч.І. – С. 257 – 264.

1.100. Павленко А.М. Особенности управления процессами формирования структуры и свойств пористых тел / А.М. Павленко, А.В. Кошлак //

Металлургическая теплотехника: Сб. науч. тр. НМет АУ. – Днепропетровск, 2008. – С. 211 – 220.

1.101. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов. – М.: Высш. шк., 1981. – 679 с.

1.102. Пат. 2380321 RU C1. МПК C02F 1/00 C02F 1/22 B63J 1/00. Способ опреснения морской воды / Жуков А. В., Звонарев М. И., Обжиров А. И. – №2008145335 /11; заявл. 17.11.2008; опубл. 27.01.2010. Бюл. №3. http://www.findpatent.ru/patent/238/2380321.html

1.103. Кульский Л.А. Теоретические основы и технологии кондиционирования воды / Л.А. Кульский – 3-е изд., перераб. и доп. – Киев: Наук. думка, 1980. – 564 с.

1.104. Anderson R.H. Mozaffar B. Tohidi Development of a crystal growth inhibition based method for the evaluation of kinetic hydrate inhibitors // Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011). Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21. 2011. P. 455 – 467.

1.105. Математическая модель динамики процесса порообразования при термической обработке пеностекольной шихты / С.В. Федосов, М.О. Баканов, А.В. Волков, А.И. Сокольский, Ю.А. Щепочкина // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, Вып. 3. – С. 73 – 79.

1.106. Шагапов В.Ш. К теории роста паровых пузырьков в метастабильной жидкости / В.Ш. Шагапов, В.В. Коледин // Теплофизика высоких температур / Ин-т механики Уфим. НЦ РАН. – 2013. – Т. 51, № 4. – С. 543 – 551.

1.107. Веретельник Т.И. Математическое моделирование кавитационного потока жидкости в химико-технологической системе / Т.И. Веретельник, Ю.Н. Дифучин // Вісник ЧДТУ. – Черкаси, 2008. – № 3. – С. 82 – 85.

1.108. Актершев С. П. Моделирование вскипания метастабильной жидкости при наличии фронтов испарения / С.П. Актершев, В.В. Овчинников // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. – Новосибирск: Ин-т теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, 2013. – №1. – С. 77 – 82.

1.109. Нигматулин Р.И. Динамика и тепломассообмен парогазовых пузырьков с жидкостью / Р.И. Нигматулин, Н.С. Хабеев // Некоторые вопросы механики

сплошной среды (посвящено 70-летию акад. Л.И. Седова). – М.: Ин-т механики МГУ, 1978. – С. 229 – 243.

1.110. Кулінченко В.Р. Передумови створення математичної моделі – основні положення і рівняння руху Релея / В.Р. Кулінченко, В.Л. Зав'ялов, Т.Г. Мисюра // Наукові праці Національного університету харчових технологій. – 2007. – № 22. – С. 36 – 41.

1.111. Долинский А.А. Теоретическое обоснование принципа дискретно-импульсного ввода энергии. Модель динамики одиночного парового пузырька / А.А. Долинский, Г.К. Иваницкий // Пром. теплотехника. – 1995. – Т. 17, №5. – С. 3 – 28.

1.112. Pavlenko A.M. Kinetics of water evaporation from emulsions / A.M. Pavlenko, B.I. Basok // Heat Transfer Research. – 2005. – №36 (5). – P. 425 – 430.

1.113. Веретельник Т.И. Теоретические и экспериментальные исследования гидродинамической кавитации в химико-технологических системах / Т.И. Веретельник // Вісник НТУУ «КПІ». Серія: Машинобудування. – 2012. – № 64. – С. 167 – 171.

1.114. Иванова В.А. Математическое моделирование кавитации в процессе окорки лесоматериалов в водной среде / В.А. Иванова, Г.Д. Гаспарян // Системы. Методы. Технологии. – 2013. – № 3 (19). – С. 171 – 178.

1.115. Нигматулин Р.И. Вынужденные колебания газового пузырька в сферическом объеме сжимаемой жидкости / Р.И. Нигматулин, И.Ш. Ахатов, Н.К. Вахитова // Прикладная механика и техническая физика. – 1999. – Т. 40, №2. – С. 111 – 118.

1.116. Klotz A.R. Simulations of the Devin and Zudin modified Rayleigh-Plesset equations to model bubble dynamics in a tube [Electronic resourse] / A.R. Klotz, K. Hynynen// Technical Acoustics. – 2010. – №11. – С. 1 – 15.
URL: http://www.ejta.org/en/2010

1.117. Хомич С.М. Моделювання процесу руху бульбашки повітря у середовищі сапропелю // Конструювання, експлуатація та виробництво сільськогосподарських машин. – 2012. – Вип. 42, ч. 2. – С. 147 – 152.

1.118. Ильмов Д.Н. Теплофизические процессы при сжатии парового пузырька в жидком углеводороде на основе гомобарической модели /Д. Н. Ильмов, С. Г. Черкасов // Теплофизика высоких температур. – 2012. – Т. 50, № 5. – С. 676 – 684.

1.119. Моделювання поведінки повітряної бульбашки в полі стаціонарного дугового розряду / С. В. Петров, С. Г. Бондаренко, Д. І. Рубець, О. В. Саванчук, В. А. Янюк // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 3/5 (63). – С. 23 – 28.

1.120. Redlich O., Kwong J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions // Chemical Reviews. – 1949. – Т. 44, №1. – С. 233–244.

1.121. Рид Р. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд ; пер. с англ. – 3-е изд. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

1.122. Wilson G. M. Calculation of Enthalpy Data from a Modified Redlich-Kwong Equation of State // Advances in Cryogenic Engineering / New York: Plenum Press, 1966. – Vol. 11. – P. 392.

1.123. Barnès F. J. Ph. D. Thesis. Department of Chemical Engineering, University of California, Berkeley, 1973.

1.124. *Soave G.* Equilibrium constants from a modified Redlich — Kwong equation o f state // Chemical Engineering Science. – 1972. – В. 6, Т. 27. – С. 1197–1203.

1.125. Берлин М.А. Переработка нефтяных и природных газов / М.А. Берлин, В.Г. Гореченков, Н.П. Волков. – М.: Химия. – 1981. – 472 с.

1.126. Долинский А.А. Исследование тепломассообмена и гидродинамики в ансамбле пузырьков при истечении вскипающей жидкости / А.А. Долинский, Г.К. Иваницкий, Б.И. Басок // Тепломассообмен – ММФ-92. – Минск: ИТМО АНБ, 1992.– Т.4, ч.1.– С. 127 – 130.

1.127. Кулинченко В.Р. Основы математического моделирования динамики роста паровой фазы [Электронный ресурс] // eNUFTIR / Национальный университет пищевых технологий. – 2012. – Режим доступа: http://dspace.nuft.edu.ua/jspui/handle/123456789/2224 – Название с экрана.

1.128. Федотов А.К. Физическое материаловедение. Ч. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах / А. К. Федотов. – Минск: Вышэйш. шк., 2012. – 448 с.

1.129. Бульба Е.Е. Коэффициент аккомодации жидкости при температурах ниже температуры кипения / Е.Е. Бульба // Теплофизические основы энергетических технологий : сб. ст. V Всерос. науч. конф. с междунар. участием, 15–17 октября 2014 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – С. 64 – 68.

1.130. Dolinsky A.A. Heat and mass transfer on the interface at evaporation of fluid drops in air and superheated vapo / Dolinsky A.A., Ivanitsky G.K. // Proc. Sixth Intern. Drying Symposium (IDS'88). – Versailles; France, 1988. – Vol. 2. – P. 51 – 57.

1.131. Кэй Д. Таблицы физических и химмических постоянных / Д. Кэй, Т. Лэби. пер. с англ. – 2-е изд., перераб. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1962. – 248 с.

1.132. Драганов Б.Х. Анализ динамики и теплообмена паровых пузырьков в газожидкостной среде / Б.Х. Драганов, Р.А. Алмаев // Енергетика і автоматика. – 2014. – №3. – С. 32 – 39.

1.133. Степанов А.В. Получение водорода и водородсодержащих газов / А.В. Степанов. – К.: Наук. думка, 1982. – 312 с.

1.134. Поджарський М.А. Теоретичні основи масообмінних процесів: конспект лекцій. – Дніпропетровськ: РВВ ДНУ, 2006. – 32 с.

1.135. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. – М.: Наука. 1972. – 720 с.

1.136. Физическая химия / В. Барабанов, Г. Булидорова, Ю. Галяметдинов, Х. Ярошевская. Учеб. пособ. – Казань: КНИТУ, 2012. – 392 с.

1.137. Шагапов В.Ш. О квазистационарном решении уравнения диффузии газа в гидратном слое / Шагапов В.Ш., Чиглинцева А.С., Рафикова Г.Р. // Вестн Том. гос. ун-та. Математика и механика. – 2017. – № 48. – С. 107 – 117.

1.138. Pavlenko A. Basic principles of gas hydrate technologies/ Pavlenko A., Koshlak H. // Metallurgical and Mining Industry. – 2014. – № 3. – P. 60 – 65.

1.139. Koh, C.A., Sum, A.K., Sloan, E.D., State of the art: Natural gas hydrates as a natural resource. J. Nat. Gas Sci. Eng., 8 (2012) pp. 132–138.

1.140. Japan's Energy Supply Situation and Basic Policy. FEPC: The Federation of Electric Power Companies of Japan. URL: http://www.fepc.or.jp/english/energy_electricity /supply_situation/index.html (accessed: 03.05.2016).

1.141. Калюков Е. Власти Китая объявили об «историческом прорыве» в добыче углеводородов. [The Chinese authorities announced a "historic breakthrough" in the production of hydrocarbons.] Экономика, 2017.

1.142. Дирекция по стратегическим исследованиям в энергетике Газогидраты: технологии добычи и перспективы разработки. [Gas hydrates: production technologies and development prospects.] Information sheet 2013, 22 p.

1.143. Pavlenko A., Kutnyi B., Holik Yu. Study of the effect of thermobaric conditions on the process of formation of propane hydrate / Pavlenko A., Kutnyi B., Holik Yu.// Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – 5/5 (89). – P. 43–50.

1.144. Тарко Ю.Б. Перспективи газогидратної технології на ринку морських перевезень природного газу / Ю.Б. Тарко, Л.О. Педченко, М.М. Педченко Техніка і технології. Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2012. – № 2(43).

1.145. Misyura S. Y. The influence of porosity and structural parameters on different kinds of gas hydrate dissociation. Scientific Reports. – 2016. – 11 p.

1.146. Zerpa L. E. A practical model to predict gas hydrate formation, dissociation and transportability in oil and gas flowlines. – 2013. – 193 p.

1.147. Sabodh K. Garg, John W. Pritchett, Arata Katoh, Kei Baba, Tetsuya Fuji A mathematical model for the formation and dissociation of methane hydrates in the marine environment // Journal of geophysical research. – 2008. – Vol. 113, B01201

1.148. Jeffrey Priest, Amit Sultaniya & Chris Clayton Impact of hydrate formation and dissociation on the stiffness of a sand // Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011.

1.149. Патент 2293907. МПК F17C11/00. Способ хранения природного газа / Мельников В. П., Решетников А. М., Нестеров А. Н., Феклистов В. Н.; опубл. 20.02.2007. Бюл. №5.

1.150. Педченко Л. О. Виробництво і зберігання газових гідратів. [Production and storage of gas hydrates.] // Академія гірничих наук України: Збірник наукових праць "Качество минерального сырья 2014". – 2014. – С. 133–149. agnu.com.ua/sbornik/2014/PDF/19.pdf

1.151. Карташов Е.М. Аналитические методы теории теплопроводности и ее приложений / Е.М. Карташов, В.А. Кудинов. – М.: Ленанд. – 2018. – 1080 с.

1.152. Строительная теплофизика: учеб. пособие / В. И. Бодров, М. В. Бодров, В. Ф. Бодрова, В. Ю. Кузин; Нижегор. гос. архитектур. - строит. ун-т. – Н. Новгород: ННГАСУ, 2015. – 156 с.

1.153. Цветков Ф.Ф. Тепломасообмен: Учебное пособие для вузов. 2-е изд., испр. и доп. / Ф.Ф. Цветков, Б.А. Григорьев. – М.: МЕИ. – 2005. – 550 с.

1.154. Демидович Б. Численные методы анализа. Приближение функций, дифференциальные и интегральные уравнения / Б. Демидович, И. Марон, Е. Шувалова. 5-е изд. – С-П.: Лань, 2010. – 400 с.

1.155. Капцов О.В. Методы интегрирования уравнений с частными производными / О.В. Капцов. – М.: Физматлит, 2009. – 184 с.

1.156. Кузнецов Г.В. Разностные методы решения задач теплопроводности: учебное пособие / Г.В. Кузнецов, М.А. Шеремет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 172 с.

1.157. Семакин А. Н. Программное обеспечение для создания адаптивных сеток / А. Н. Семакин // Труды ИСП РАН. – 2017. – Том 29, выпуск 5. – С. 311–328.

1.158. L. I. Lobkovskii, M. M. Ramazanov Front Regime of Heat and Mass Transfer in a Gas Hydrate Reservoir under the Negative Temperature Conditions/ Fluid Dynamics. – 2018. – Vol. 53. – P.517–530.

1.159. Thermal responses of a gas hydrate-bearing sediment to a depressurization operation/ K. Yamamoto, T. Kanno, X.-X. Wang, M. Tamaki, T. Fujii, S.-S. Chee, X.-W. Wang, V. Pimenovd, V. Shakod // RSC Advances. – 2017. 7, iss. 10, – P.5554-5577.

1.160. Kinetics of hydrate dissociation at a pressure of 0.1MPa/V.P. Melnikov, A.N. Nesterov, A.M. Reshetnikov// Permafrost, Phillips, Springman & Arenson (eds). Swets & Zeitlinger, Lisse – 2003. – P.753–757.

1.161. Дегтярёв Б.В. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в районах Севера : практическое руководство / Б.В. Дегтярёв, Г.С. Лутошкин, Э.Б. Бухгалтер. – М. : Недра, 1969. – 120 с.

1.162. Павленко А. М. Аналіз умов утворення і дисоціації газових гідратів/ А.М. Павленко, Б.А. Кутний, Н.М. Абдуллах // Вестник Приазовского государственного технического университета. Серия: Технические науки – 2017. – №34. – С. 60–68.

1.163. Стаднюк Е. И. Обнаружение и устранение гидратных пробок в газопроводах / Е. И. Стаднюк ; науч. рук. В. П. Шиян // Современные техника и технологии : сборник трудов XX международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 14-18 апреля 2014 г. : в 3 т. – Томск : Изд-во ТПУ, 2014. – Т. 3. – С. 105–106.

1.164. Катаев К.А. Гидратообразование в трубопроводах природного газа / К.А. Катаев // Всероссийский журнал научных публикаций. – 2011. – № 1 (2). – С. 22–23.

1.165. Hydrate formation and its influence on natural gas pipeline internal corrosion / E.O. Obanijesu, V. Pareek, R. Gubner, M.O. Tade // Nafta. – 2011. – №62 (5-6). – P.164–173.

1.166. Березовский Д.А. Особенности борьбы с гидратами природных газов при разработке месторождений (на примере Североставропольского месторождения) / Д.А. Березовский, О.В. Савенюк // Знание К.: Serenity-Group, 2016. – №11-2 (40) – С. 29–44.

1.167. Воловецький В.Б. Попередження відкладання гідратів та збирання рідини під час продування свердловини та шлейфу / В.Б.Воловецький, О.Ю.Витязь, О.М.Щирба //Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2010. – № 1(34) – С. 160–164.

1.168. Ширяев Е.В. Методы борьбы с гидратообразованием и выбор ингибитора гидратообразования при обустройстве газового месторождения «Каменномысское море» / Е.В. Ширяев // Молодой ученый. – 2015. – № 17 (97). – С. 323–326.

1.169. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов / Ю.Ф Макогон. – М. : Недра. – 1974. – 208 с.

1.170. Kovaleva L. Experimental studies of heating rheologically complex fluids with electromagnetic field. / L.A. Kovaleva, R.R. Zinnatullin, A.I. Mullayanov, I.I. Shrubkovskii // High Temperature. – 2016. – Vol.54, №4. – P. 612–614.

1.171. Davletbaeva A.Y. Multi-stage hydraulic fracturing and radio-frequency electromagnetic radiation for heavy-oil production/ A.Y. Davletbaeva, L.A. Kovaleva, N.M.Nasyrova, T. Babadagli // Journal of Unconventional Oil and Gas Resources. – 2015. – Vol. 12. – P. 15–22.

1.172. Bera A. Effect of native and injected nano-particles on the efficiency of heavy oil recovery by radio frequency electromagnetic heating / A. Bera, T. Babadagli //Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2017. – Vol. 153. – P. 244–256.

1.173. Низаева И.Г. Воздействие электромагнитных полей на нетрадиционные виды углеводородного сырья / И.Г. Низаева, Ю.Ф. Макогон // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2013. – №3. – С. 42–54.

1.174. Kutnyi B. Main features of gas hydrates / B. Kutnyi, A. Nashvan // Journal of New Technologies in Environmental Science. – 2017. – №4/1 – P.165–170.

1.175. Фатыхов М.А. Определение частоты электромагнитного воздействия на гидратопарафиновые отложения в подземном оборудовании скважин / М.А Фатыхов., Н.Я. Багаутдинов, Л.М. Фатыхов // Нефтегазовое дело. – 2007. – №1. – С. 1–9.

1.176. Саяхов Ф.Л. Результаты исследования диэлектрических свойств газового гидрата пропана / Ф.Л. Саяхов, М.А. Фатыхов, Ю.Ф.Макогон // Подготовка, переработка и использование газа. - М.: ВНИИЭГазпром. – 1990. – Вып. 2. – С. 4–6.

1.177. Фатыхов М.А. Динамика объёмного плавления парафина в трубопроводе движущимся источником электромагнитного излучения / Фатыхов М.А., Акчурина В.А. // Norwegian Journal of development of the International Science, – 2016. №1. – С. 115–120.

1.178. М.А. Фатыхов Экспериментальные исследования разложения газогидрата в трубе при сверхвысокочастотном электромагнитном воздействии / М.А.

Фатыхов, Н.Я. Багаутдинов // Теплофизика высоких температур – 2005. – Т.43, №4. – С. 612–617.

1.179. М.А. Фатыхов Установка для экспериментальных исследований динамики разложения газогидрата в трубе при СВЧ электромагнитном воздействии / М.А. Фатыхов, Н.Я. Багаутдинов // Электронная обработка материалов – 2005. – №2 – С. 77–80.

1.180. М.А. Фатыхов Расчетные исследования разложения газогидрата в скважине при воздействии высокочастотной электромагнитной волны / М.А. Фатыхов, Н.Я. Багаутдинов // Нефтегазовое дело – 2007. – №1 – С.1–15.

1.181. В.А. Акчурина Нагрев и разрушение отложений в нефтепроводах движущимся источником электромагнитного излучения / Акчурина В.А. // Международный журнал гуманитарных и естественных наук, – 2016. – Vol. 7, no. 1. – С. 129–133.

1.182. Устранение парафиновых пробок в оборудовании нефтяных скважин и нефтяных трубопроводах высокочастотным электромагнитным излучением / В.А. Балакирев, Г.В. Сотников, Ю.В. Ткач, Т.Ю. Яценко // Электромагнитные явления. – 2001. – Т.2, №3(7). – С.123–145.

1.183. ВЧ метод устранения парафиновых пробок в оборудовании нефтяных скважин и нефтепроводах / В.А. Балакирев, Г.В. Сотников, Ю.В. Ткач, Т.Ю. Яценко // 9-я Крымская выставка «СВЧ техника и спутниковые телекомуникационные технологии Электромагнитные явления. – 1999. – Т.1, №4. – С. 552–561.

РОЗДІЛ 2
ФОРМУЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ УМОВ УТВОРЕННЯ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ НА МІЖФАЗНІЙ ПОВЕРХНІ БУЛЬБАШКИ

Багато фізичних явищ пов'язані з розглядом системи «газова бульбашка – рідина»: гідратоутворення [2.1], кавітація [2.2], кипіння [2.3], розчинення газів [2.4], спучення [2.5] тощо [2.6–2.9]. Для дослідження цих явищ широко застосовують математичне моделювання. Його завданням є отримання інформації про термодинамічні характеристики бульбашки під час її росту чи стискання. Для можливості опису різноманітних теплофізичних процесів математична модель повинна мати загальний характер [2.10].

Метою створення математичної моделі є пошук способів інтенсифікації гідратоутворення на міжфазній поверхні газової бульбашки у воді. Аналіз існуючих методів отримання ГГ показав принаймні дві причини низької ефективності цього процесу: утворення ГГ плівки на міжфазній поверхні та зменшення інтенсивності тепломасообмінних процесів з часом. Перехід від нерівноважних умов до рівноважних може відбуватися через ряд затухаючих коливань бульбашки – осцилляцій. Вони мають велике позитивне значення для інтенсифікації гідратоутворення, оскільки, по перше під час зміни розміру бульбашки відбувається ламання утвореної кірки ГГ і вивільняється масообмінна поверхня, а по друге збільшується площа міжфазної поверхні. Необхідно також ураховувати, що теплообмінні процеси у рідині можуть супроводжуватися зміною агрегатного стану (наприклад утворення льоду) й теплофізичних характеристик речовини. Крім того, зважаючи на вплив фазоперехідних процесів у газовій фазі бульбашки на її температурний режим, математична модель повинна враховувати явища конденсації та випаровування компонентів газової фази бульбашки в процесі її осциляції.

Для досягнення цієї мети були поставлені такі завдання:

– урахувати тепло- і масообмінні процеси, що відбуваються на міжфазній

поверхні осцилюючої бульбашки;

– урахувати фазоперехідні процеси у газовій фазі бульбашки;

– при моделюванні рідини врахувати процеси зміни агрегатного стану та зміну теплофізичних характеристик рідини.

Передумови для створення математичної моделі. Для розроблення математичної моделі газопарової бульбашки в рідині застосовано такі спрощувальні припущення:

– газопарова бульбашка має сферичну форму;

– рідина є в'язкою та нестисливою;

– усередині газової бульбашки знаходиться суміш газу й незначна кількість парів рідини, маса яких може змінюватися в результаті масообмінних процесів на границі бульбашки;

– гази та пари рідини всередині бульбашки розглядаються з урахуванням сил Ван-дер-Ваальса.

2.1. Гідродинаміка газової бульбашки

Розглянемо рівняння, що описують поведінку газової бульбашки при її переході до нового стану термодинамічної рівноваги. Інерційну складову газової бульбашки в математичній моделі запишемо за допомогою рівняння Релея–Плессета [2.11, 2.12]

$$R\frac{d^2R}{d\tau^2}+\frac{3}{2}\left(\frac{dR}{d\tau}\right)^2=\frac{1}{\rho_r}\left(P_{B(\tau)}-P_{\infty(\tau)}-\frac{2\sigma_r}{R}-\frac{4\mu_r}{R}\frac{dR}{d\tau}\right), \qquad (2.1)$$

де $R-$ радіус газової бульбашки, м; $\tau-$ час, с; μ_r- коефіцієнт динамічної в'язкості рідини, Па·с; σ_r- коефіцієнт поверхневого натягу рідини, Н/м; ρ_r- густина рідини, кг/м^3; $P_{B(\tau)}$ – тиск усередині бульбашки, Па; $P_{\infty(\tau)}$ – тиск у рідині на відстані від бульбашки, Па.

Швидкість руху рідини ($\dot{R}=dR/d\tau$) на границі бульбашки можна визначити шляхом інтегрування рівняння (2.1)

$$\frac{d\dot{R}}{d\tau} = \frac{P_{B(\tau)} - P_{\infty}}{\rho_r R} - \frac{1{,}5}{R}\dot{R}^2 - \frac{4\mu_r}{\rho_r \cdot R^2}\dot{R} - \frac{2\sigma_r}{\rho_r \cdot R^2}. \qquad (2.2)$$

Якщо на поверхні бульбашки відбувається утворення газогідрату за участі водяних парів газового середовища бульбашки або дисоціація газогідрату з одночасним випаровуванням водяної пари в газове середовище бульбашки, то її радіус буде змінюватися не лише за рахунок радіального руху, але й за рахунок фазового переходу на міжфазній поверхні

$$\frac{dR}{d\tau} = \dot{R} + \frac{I_p}{\rho_r}, \qquad (2.3)$$

де I_P – маса парів рідини, яка приймає участь у масообмінних процесах на одиниці поверхні бульбашки за одиницю часу, кг/(м^2·с). Зважаючи на низький парціальний тиск водяних парів в газовому середовищі бульбашки, зазвичай поправка на вплив фазового переходу невелика.

У початковий момент часу бульбашка з радіусом R_0 та тиском усередині P_{B0} з'являється у рідині з тиском P_∞. Якщо бульбашка перебуває в стані рівноваги з рідиною, то з рівняння (2.2) за умови $\frac{dR}{d\tau} = 0$ отримаємо

$$P_{B0} = P_\infty + \frac{2\sigma_r}{R_0}. \qquad (2.4)$$

Якщо початковий тиск у бульбашці більший за P_{B0} – вона починає рости, якщо менший – стискатися. Знайдемо тиск усередині бульбашки у будь-який момент часу.

Згідно із законом Дальтона, загальний тиск усередині бульбашки буде дорівнювати сумі парціальних тисків окремих компонентів

$$P_B = P_g + P_p, \qquad (2.5)$$

де P_g – парціальний тиск газу, Па; P_p – парціальний тиск водяної пари, Па.

Унаслідок зміни розміру бульбашки, її температури та складу газопарової суміші, тиск усередині бульбашки змінюється в широких межах. Для врахування

властивостей реальних газів при визначенні парціальних тисків кожного окремого компонента газопарової суміші скористаємося рівнянням термодинамічного стану газу

$$P_g = \frac{R_\mu T Z_g}{V_g} \quad \text{та} \quad P_p = \frac{R_\mu T Z_p}{V_p}, \tag{2.6}$$

де молярні об'єми газів

$$V_g = \frac{\mu_g}{\rho_g}, \quad V_p = \frac{\mu_p}{\rho_p},$$

коефіцієнти стисливості

$$Z_g = \frac{V_g}{V_g - b_g} - \frac{1}{3\left(\sqrt[3]{2}-1\right)^2}\frac{b_g}{V_g + b_g}F_{(g)}, \quad Z_p = \frac{V_p}{V_p - b_p} - \frac{1}{3\left(\sqrt[3]{2}-1\right)^2}\frac{b_p}{V_p + b_p}F_{(p)}, \tag{2.7}$$

у яких модифікуючі функції визначаються за допомогою рівняння Соаве [12]

$$F_{(g)} = \frac{T_{kg}}{T}\left[1 + \left(0,48 + 1,574\omega_g - 0,176\omega_g^2\right)\left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{kg}}}\right)\right]^2; \tag{2.8а}$$

$$F_{(p)} = \frac{T_{kp}}{T}\left[1 + \left(0,48 + 1,574\omega_p - 0,176\omega_p^2\right)\left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{kp}}}\right)\right]^2, \tag{2.8б}$$

де P_g – парціальний тиск газу, Па; ρ_g – густина газу, кг/м^3; $R_\mu = 8314$ – універсальна газова постійна, Дж/(кмоль·К); μ_g – молекулярна маса газу, кг/кмоль; μ_p – молекулярна маса парів рідини, кг/кмоль; T – температура суміші газів у бульбашці, К; Z_g і Z_p – коефіцієнти стисливості для газу та водяної пари відповідно. Постійні b можна визначити за відомими термодинамічними параметрами даного газу в критичній точці

$$b_g = \frac{\sqrt[3]{2}-1}{3}\frac{R_\mu T_{kg}}{P_{kg}}, \qquad b_p = \frac{\sqrt[3]{2}-1}{3}\frac{R_\mu T_{kp}}{P_{kp}},$$

де T_{kg} та T_{kp} – температура газу та пари в критичній точці, К; P_{kg} та P_{kp} – тиск газу та пари у критичній точці, Па.

Для підвищення точності розрахунку інших газів модифікація Соаве (2.8) може бути замінена на рівняння Редліха–Квонга, Вільсона чи Ван-дер-Ваальса [2.13, 2.14, 2.15].

Для розв'язання рівнянь (2.6) необхідно визначити густину пари та газу всередині бульбашки у будь-який момент часу. Якщо в середині бульбашки є газ і пара, маси яких не змінюються з часом, то їх густини можна знайти шляхом інтегрування рівнянь [2.16]:

$$\frac{d\rho_g}{d\tau} = -\frac{3\rho_g}{R}\frac{dR}{d\tau}, \qquad \frac{d\rho_p}{d\tau} = -\frac{3\rho_p}{R}\frac{dR}{d\tau}. \tag{2.9}$$

Якщо маса газу в бульбашці змінюється в результаті масообмінних процесів на її поверхні, то

$$\frac{d\rho_g}{d\tau} = \frac{3}{R}\left(I_g - \rho_g \frac{dR}{d\tau}\right), \tag{2.9а*}$$

де I_g – маса газу, що за рахунок масообмінних процесів біля поверхні бульбашки надходять у її газопарове середовище через одиницю поверхні за одиницю часу, кг/(м^2·с). Це може відбуватися в періоди дисоціації газогідратної кірки або десорбції розчиненого у воді газу. Якщо газ видаляється з газопарового середовища (напр. відбувається утворення газогідрату) то I_g набуває від'ємного значення. З отриманого рівняння (2.9а*) випливає, що за рахунок масообміну газу з міжфазною поверхнею бульбашки його густина в бульбашці суттєво змінюється. Густина кожного компонента газової суміші може бути знайдена шляхом інтегрування відповідних рівнянь. Наприклад, для водяної пари це рівняння виду

$$\frac{d\rho_p}{d\tau} = \frac{3}{R}\left(I_p - \rho_p \frac{dR}{d\tau}\right), \qquad (2.9б^*)$$

де I_p – маса водяної пари, що надходить у газопарове середовище бульбашки через одиницю поверхні за одиницю часу, кг/(м^{2}с).

Якщо котрийсь з компонентів газопарової суміші знаходиться при термобаричних умовах, характерних для конденсації (напр. пропан або ізобутан), у внутрішньому об'ємі бульбашки може спостерігатись утворення туману. При конденсації густина відповідного компонента у газовій суміші зменшується, а при випаровуванні – збільшується.

У цьому випадку густину кожного компонента газової суміші можна визначити шляхом інтегрування відповідних рівнянь

$$\frac{d\rho_g}{d\tau} = \frac{3}{R}\left(I_g - \rho_g \frac{dR}{d\tau}\right) + I_{gv} \quad , \qquad \frac{d\rho_p}{d\tau} = \frac{3}{R}\left(I_p - \rho_p \frac{dR}{d\tau}\right) + I_{pv} \quad , \qquad (2.9^{**})$$

де I_{gv}, I_{pv} – масові потоки газу та водяної пари, що випаровуються зі сконденсованого стану, кг/(м^3·с). Як показує рівняння 2.9** масообмінні процеси в об'ємі бульбашки можуть суттєво вплинути на густину газової фази.

Для визначення температури всередині газової бульбашки звичайно застосовують перший закон термодинаміки. Для суміші несконденсованого газу та пари його можна записати так:

$$\frac{d\left(m_g c_g + m_p c_p\right)T}{d\tau} = 4\pi R^2 q - P_B \frac{d\left(4/3\pi R^3\right)}{d\tau}, \qquad (2.10)$$

де m_g, m_p – маса газу й пари, кг; c_g, c_p – теплоємність парів газу та пари, Дж/(кг·°С); q – питомий тепловий потік біля поверхні бульбашки, Вт/м^2.

Розглянемо загальний випадок масообмінних процесів на поверхні й усередині газової бульбашки. Маса газової фази може змінюватися внаслідок дифузії на поверхні та конденсації всередині бульбашки. Маса водяного пару в бульбашці змінюється внаслідок конденсації на стінці або випаровування рідини всередину бульбашки.

Вважаючи теплоємності газів незалежними від часу, рівняння (2.10) можна записати

$$c_g \frac{d(m_g T)}{d\tau} + c_p \frac{d(m_p T)}{d\tau} = 4\pi R^2 q - 4\pi R^2 P_B \frac{dR}{d\tau}. \qquad (2.11)$$

Урахувавши масообмінні процеси біля поверхні бульбашки та у її об'ємі, які описуються рівняннями:

$$\frac{dm_g}{d\tau} = I_g 4\pi R^2 + I_{gv} \frac{4}{3}\pi R^3 \quad \text{і} \qquad \frac{dm_p}{d\tau} = I_p 4\pi R^2 + I_{pv} \frac{4}{3}\pi R^3 \qquad (2.12)$$

та виразивши масу газів через їх густину й об'єм бульбашки

$$m_{g(\tau)} = V\rho_g = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_{g(\tau)} \qquad \text{і} \qquad m_{p(\tau)} = V\rho_p = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_{p(\tau)}, \qquad (2.13)$$

після диференціювання рівняння (2.11) отримаємо

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{3}{R\left(c_g\rho_g + c_p\rho_p\right)}\left[q - T\left(c_g I_g + c_p I_p\right) - T\left(c_g I_{gv} + c_p I_{pv}\right)\frac{R}{3} - P_B \frac{dR}{d\tau}\right]. \qquad (2.14)$$

Рівняння (2.14) містить ряд невідомих величин: питомий тепловий потік (q), питомий поверхневий масовий потік газу (I_g) та масовий потік пари (I_p) і питомі об'ємні масові потоки газу (I_{gv}) та пари (I_{pv}). Передумовою виникнення теплового потоку є різниця температур між стінкою бульбашки й газовою сумішшю всередині неї. Рушійною силою масообмінних потоків є різниця парціальних тисків біля стінки бульбашки та її внутрішнього середовища.

Складова $T\left(c_g I_g + c_p I_p\right)$ – це теплові потоки, які підводяться до стінки бульбашки за рахунок масообмінних процесів. Одночасно цей тепловий потік втрачається для газового середовища бульбашки, і тому в рівнянні (2.14) перед ним стоїть знак «-». Тому надалі будемо їх розглядати у складі загального рівняння теплових балансів біля поверхні бульбашки.

Складова $T\left(c_g I_{gv} + c_p I_{pv}\right)$ – теплові потоки, які підводяться до сконденсованого газу чи пари всередині газопарового середовища бульбашки під

час їх випаровування. Одночасно цей тепловий потік втрачається для парогазового середовища бульбашки, і тому в рівнянні (2.14) перед ним теж стоїть знак «-». Позначивши його $q_{1v} = T\left(c_g I_{gv} + c_p I_{pv}\right)$, рівняння (2.14) запишемо у вигляді

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{3}{R\left(c_g \rho_g + c_p \rho_p\right)}\left[q - q_{1v}\frac{R}{3} - P_B \frac{dR}{d\tau}\right]. \qquad (2.15)$$

Система рівнянь (2.2), (2.3), (2.5), (2.7), (2.9**), (2.15) дозволяє описати «механіку» коливань стінки газопарової бульбашки (осциляцій). Причиною осциляцій є нерівноважний стан газопарового середовища бульбашки у рідині. Осиляції мають позитивне значення для гідратоутворення, оскільки дозволяють ламати ГГ кірку яка утворюється на міжфазній поверхні бульбашки і інтенсифікують процес гідратоутворення. Проте інтенсивний обмін енергією та масою внутрішнього середовища бульбашки з її міжфазною поверхнею може призводити до швидкого затухання осциляцій або до їх відсутності. Для дослідження цього явища необхідно описати тепломасообмінні процеси біля міжфазної поверхні.

2.2. Тепло- і масообмін біля міжфазної поверхні

Загальний питомий тепловий потік біля поверхні бульбашки (q) складається з таких частин:

– тепловий потік з молекулами, що рухаються від парогазової суміші до стінки бульбашки (q_1, q_2);

– тепловий потік з молекулами газу, які відбилися від стінки бульбашки, випарувалися з неї і рухаються всередину бульбашки (q_3, q_4);

– тепловий потік, котрий надходить до стінки бульбашки з її газопарового середовища з молекулами пари та газу, які конденсуються на цій поверхні (q_7, q_8) – з рівняння (2.14).

Рівняння теплового балансу цих потоків можна записати таким чином:

$$q_{(R,\tau)} = -q_1 - q_2 + q_3 + q_4 - q_5 - q_6, \qquad (2.16)$$

де q_1, q_2, q_3, q_4 – питомі теплові потоки, що переносяться при пружному співударянні молекул газу та пари зі стінкою бульбашки; q_5, q_6 – питомі теплові потоки, які переносяться при масообмінних процесах біля поверхні бульбашки.

Оскільки температура газу в бульбашці не залежить від координати, а температура поверхні рідини відрізняється від температури газу, то між ними буде температурний «стрибок». Тепловий потік, котрий переноситься з молекулами пари до поверхні бульбашки, можна визначити за формулою

$$q_1 = \underline{\downarrow} I_p c_p T \ , \qquad (2.17)$$

де $\underline{\downarrow} I_p$ – масовий потік «падаючих» на поверхню молекул пари, кг/(м^2·с).

Товщина шару молекул газу бульбашки, які беруть участь у процесах біля поверхні рідини, дорівнює довжині вільного пробігу молекули. Для бульбашок, заповнених газом, особливо під надлишковим тиском, довжина вільного пробігу молекул на декілька порядків менша за радіус бульбашки. Тому, розглядаючи теплові та масові потоки біля поверхні бульбашки, її кривизною будемо нехтувати.

З молекулярно-кінетичної теорії газів масовий потік молекул, які «падають» на поверхню плоскої стінки, можна визначити як

$$\underline{\downarrow} I_p = \frac{1}{6} \rho_p \overline{v}_{p(T)}, \qquad (2.18)$$

де $\overline{v}_{p(T)}$ – середньоарифметична швидкість молекул газу при температурі Т, м/с. Підставивши вираз (2.18) в рівняння (2.17), отримаємо

$$q_1 = \frac{1}{6} \rho_p \overline{v}_{p(T)} c_p T \ . \qquad (2.19)$$

Середньоарифметична швидкість теплового руху молекул пари визначається за формулою, м/с,

$$\overline{v}_{p(T)} = \sqrt{8 R_\mu T / \mu_p \pi}. \qquad (2.20)$$

Аналогічним чином можна знайти, тепловий потік, який переноситься з молекулами газу до поверхні бульбашки,

$$q_2 = \underline{\downarrow} I_g c_g T = \frac{1}{6} \rho_g \bar{v}_{g(T)} c_g T \,, \qquad (2.21)$$

де $\bar{v}_{g(T)} = \sqrt{8 R_\mu T / \mu_g \pi}$ – середньоарифметична швидкість теплового руху молекул газу, м/с.

Не всі молекули співударяються з поверхнею пружно. Деякі з них беруть участь у масообмінних процесах. Масовий потік пари чи газу, який випаровується з поверхні бульбашки, будемо вважати додатним, а у випадку конденсації – від'ємним.

Отже, тепловий потік, котрий надходить усередину бульбашки з молекулами пари, які відбилися від стінки бульбашки,

$$q_3 = \frac{1}{6} \rho_p \bar{v}_{p(T)} c_p T_{(R,\tau)} + I_p c_p T_{(R,\tau)} \,. \qquad (2.22)$$

Тепловий потік, що надходить з «відбитими» молекулами газу всередину бульбашки,

$$q_4 = \frac{1}{6} \rho_g \bar{v}_{g(T)} c_g T_{(R,\tau)} + I_g c_g T_{(R,\tau)} \,. \qquad (2.23)$$

Складові масообміну біля поверхні бульбашки. Тепловий потік з молекулами пари, які «захоплюються» поверхнею рідини,

$$q_5 = I_p c_p T \,. \qquad (2.24)$$

Тепловий потік з молекулами газу, котрі «захоплюються» поверхнею рідини,

$$q_6 = I_g c_g T \,. \qquad (2.25)$$

Для отримання загального теплового потоку підставимо всі значення теплових потоків у рівняння (2.16)

$$q_{(R,\tau)} = \left(\frac{1}{6} \rho_p \bar{v}_{p(T)} + I_p \right) \left(c_p T_{(R,\tau)} - c_p T \right) + \left(\frac{1}{6} \rho_g \bar{v}_{g(T)} + I_g \right) \left(c_g T_{(R,\tau)} - c_g T \right). \qquad (2.26)$$

В умовах заповненої газом бульбашки теплообмінні процеси відбуваються досить інтенсивно. Це призводить до того, що різниця температури газу та поверхні бульбашки знаходиться в межах декількох градусів (див. роділ 5). Тому в порівняно невеликому температурному діапазоні можемо прийняти теплоємності постійними. Тоді рівняння (2.26) можна переписати у вигляді

$$q_{(R,\tau)} = \left[\left(\frac{1}{6}\rho_p \bar{v}_{p(T)} + I_p\right)c_p + \left(\frac{1}{6}\rho_g \bar{v}_{g(T)} + I_g\right)c_g\right]\left(T_{(R,\tau)} - T\right). \qquad (2.27)$$

Рівняння теплового балансу необхідно доповнити рівняннями балансу масових потоків газу та пари біля поверхні бульбашки. Рушійною силою для масових потоків I_g, I_p є різниця парціальних тисків або концентрацій. У разі відсутності фазовоперехідних процесів на границі бульбашки інтенсивність масообмінних процесів I_g обмежується швидкістю дифузії газу у воду.

В процесі осциляцій термобаричні умови в газовій бульбашці можуть періодично виходити за межі області гідратоутворення. У цьому випадку буде спостерігатися абсорбція або десорбція газу рідиною, що є особливо важливим для моделювання масообміну гідратоутворюючих газів, які гарно розчиняються у воді (CO_2, H_2S, тощо). Для визначення потоку маси газу у рідину для цих випадків скористаємося першим законом Фіка, згідно з яким (маса *dm*, яка переміщується за проміжок часу *dt* через елементарну поверхню *dS* пропорційна градієнту концентрації *dc*/*dx* цієї речовини)

$$\frac{dm}{d\tau} = -DdS\frac{dC}{dx}, \qquad (2.28)$$

де D – коефіцієнт дифузії, м^2/с. Якщо розглядати стаціонарний потік маси в межах відомої площі F, можна записати, кг/с

$$G = -DF\frac{dC}{dr}. \qquad (2.29)$$

Оскільки поверхня бульбашки кульова, то $F = 4\pi r^2$

$$G = -D4\pi r^2\frac{dC}{dr}. \qquad (2.30)$$

Інтегруючи по радіусу (r=R–∞) і по концентрації (C=C_g–C_∞) для рідкої фази, отримаємо масові витрати для газу, який розчиняється у воді,

$$G_g \int_R^\infty r^{-2} dr = -4\pi D_g \int_{C_g}^{C_\infty} dC, \tag{2.31}$$

звідки

$$G_g = 4\pi D_g R\left(C_g - C_\infty\right). \tag{2.32}$$

Розділивши на площу поверхні бульбашки, отримаємо питомий масовий потік

$$I_g = \frac{G_g}{4\pi R^2} = \frac{D_g\left(C_g - C_\infty\right)}{R}. \tag{2.33}$$

Як бачимо, при збільшенні розміру бульбашки питомий масовий потік газу, який дифундує у воду, зменшується. Саме тому для інтенсифікації масообмінних процесів необхідні бульбашки мінімального розміру.

У стаціонарних умовах концентрація розчиненого у воді газу визначається законом Генрі. З урахуванням цього

$$I_g = \frac{D_g}{R}\left(\frac{P_g}{\Gamma} - C_\infty\right), \tag{2.34}$$

де Г – константа Генрі, (Па·м^3)/кг. Числові значення коефіцієнта Генрі залежать від поглинача газу і температури, але не залежать від загального тиску в системі. Залежність коефіцієнта Генрі від температури виражається рівнянням

$$\ln\Gamma = -\frac{q_g}{R_\mu T} + C, \tag{2.35}$$

де q_g − теплота розчинення газу, кДж/кмоль; R_μ=8,314 – універсальна газова стала, кДж/(кмоль·К); C – константа, яка залежить від природи газу і рідини.

Вищенаведені формули застосовуються для відносно повільних дифузійних процесів біля поверхні води. Проте, в умовах фазоперехідних процесів та утворення гідрату масообмінні процеси на міжфазній поверхні значно активізуються. У цих випадках для визначення масових витрат газу або водяної

пари необхідно враховувати градієнт концентрацій газової фази від центра бульбашки до її поверхні.

Для визначення масових витрат газу уявімо, що біля поверхні бульбашки існує тонкий шар газової фази, де спостерігається тиск на лінії гідратоутворення. Якщо бульбашка знаходиться у нерівноважному стані, то тиск газу в ній буде відрізнятися від тиску гідратоутворення при даній температурі. У цьому разі виникає масовий потік, який спрямований на компенсацію цієї різниці тисків. Якщо процес нестаціонарний, то через безкінечний проміжок часу тиски біля поверхні бульбашки й у її центрі вирівняються, і масообмінний процес припиниться. Якщо триває утворення ГГ кірки- можемо вважати процес стаціонарним, то біля стінки бульбашки діють стоки (або джерела, якщо гідрат дисоціює) маси газу. Тоді навіть у стаціонарному стані від центра бульбашки й до її стінки встановиться якийсь масовий потік, викликаний зміною концентрації газу.

Таким чином, потік маси газу, який переміщується між центром бульбашки та її стінкою за рахунок дифузії, можна визначити за відомою формулою

$$G_{gg} = -D_g 4\pi R^2 \frac{dC}{dr}. \tag{2.36}$$

Шляхом інтегрування рівняння (2.36) у межах $r_0 \le r \le R$ та $C_0 \le C \le C_R$ одержимо

$$G_{gg} = \frac{4\pi D_g \left(C_0 - C_R\right)}{\frac{1}{r_0} - \frac{1}{R}}, \tag{2.37}$$

де C_0 – концентрація газу у центрі бульбашки, кг/м^3; C_R – концентрація газу в газовому середовищі безпосередньо біля міжфазної поверхні бульбашки, кг/м^3.

Для отримання питомого масового потоку розділимо рівняння (2.37) на площу міжфазної поверхні

$$I_{gg} = \frac{G_{gg}}{4\pi R^2} = \frac{D_g}{R} \frac{C_0 - C_R}{\frac{R}{r_0} - 1}. \tag{2.38}$$

Заміняючи у рівнянні (2.38) максимальну різницю концентрацій ($C_0 - C_R$) на її середньоінтегральне значення

$$C_0 - C_R = 2\left(\frac{R}{r_0} - 1\right)\left(C_{gg}^* - C_g\right), \tag{2.39}$$

отримаємо питомий масовий потік

$$I_{gg} = \frac{2D_g}{R}\left(C_{gg}^* - C_g\right), \tag{2.40}$$

де C_{gg}^* – концентрація газу біля поверхні газогідрату, кг/м^3; C_g – середня концентрація газу в об'ємі газопарового середовища бульбашки, кг/м^3. Цією ж самою формулою можна скористатися і для процесу конденсації (чи випаровування) водяної пари

$$I_p = \frac{2D_p}{R}\left(C_p^* - C_p\right), \tag{2.41}$$

де C_p^* – концентрація насичених водяних парів біля поверхні бульбашки, кг/м^3; C_p – середня концентрація водяних парів в об'ємі газопарового середовища бульбашки, кг/м^3.

Оскільки для суміші газів густина окремого компонента, тотожна його масовій концентрації, рівняння (2.41) та (2.40) можна записати так:

$$I_{gg} = \frac{2D_g}{R}\left(\rho_{gg}^* - \rho_g\right) \quad \text{і} \quad I_p = \frac{2D_p}{R}\left(\rho_p^* - \rho_p\right), \tag{2.42}$$

де ρ_{gg}^* – густина газу біля поверхні гідрату, кг/м^3; ρ_g – середня густина газу в об'ємі бульбашки, кг/м^3; ρ_p^* – густина водяних парів біля поверхні бульбашки, кг/м^3; ρ_p – середня густина водяної пари в об'ємі бульбашки, кг/м^3.

Густину газу біля поверхні гідрату та густину водяних парів біля поверхні бульбашки можна визначити, користуючись рівнянням термодинамічного стану,

$$\rho_{gg}^* = \frac{P_g^* \mu_g}{R_\mu T Z_g} \quad \text{і} \quad \rho_p^* = \frac{P_p^* \mu_p}{R_\mu T Z_p}. \tag{2.43}$$

Для визначення тиску газу на лінії гідратоутворення або насичених водяних парів біля поверхні бульбашки можна застосувати рівняння Клапейрона–Клаузіуса

$$P^*_{g(T)} = P_{Sg}\, exp\left[\frac{r_g \mu_g}{R_\mu}\left(\frac{1}{T_{Sg}} - \frac{1}{T_{(R,\tau)}}\right)\right],$$

$$P^*_{p(T)} = P_{Sp}\, exp\left[\frac{r_p \mu_p}{R_\mu}\left(\frac{1}{T_{Sp}} - \frac{1}{T_{(R,\tau)}}\right)\right], \qquad (2.44)$$

де r_g – теплота гідратоутворення для газу, Дж/кг; r_p – теплота фазового переходу для пари, Дж/кг; P_{Sg}, T_{Sg} – тиск та температура опорної точки для газу, Па, К; P_{Sp}, T_{Sp} – тиск і температура опорної точки для пари, Па, К. Як опорну точку бажано застосовувати точку з параметрами всередині робочої зони тисків та температур, які характерні для гідратоутворення. При змінах температури в межах ±20 °С теплоту фазового переходу у формулах (2.44) можна вважати постійною, інакше її необхідно апроксимувати, оскільки помилка визначення тиску стає відчутною.

Для визначення мінімального парціального тиску газу для утворення газових гідратів також можна скористатись апроксимаційними формулами, табл. Д.1. (додаток Д).

2.3. Фазоперехідні процеси в об’ємі газової фази

В окремі моменти осциляцій бульбашки в газопаровій фазі можуть створюватися сприятливі умови для різноманітних фазових переходів. Ці фазові переходи будуть супроводжуватися зміною маси газової фази та різноманітними тепловими ефектами. Виділимо головні варіанти.

1. Конденсація газу. У випадку застосування газів, що можуть легко скраплюватися (пропан, бутан та ін.) за відповідних термобаричних умов

можливе явище конденсації чи випаровування утвореного конденсату. Це явище відбувається коли парціальний тиск газу всередині бульбашки (P_g) перевищує тиск насичених парів (P^*_g) при даній температурі. Тепловий ефект полягає у виділенні теплоти конденсації газу і в зміні температури конденсату. Масообмінний ефект полягає у зменшенні маси газової фази на величину збільшення маси рідкої фази. Завдяки рівномірному розміщенню в усьому об'ємі газової бульбашки для опису теплообміну скористаємося питомими тепловими потоками.

Умови виникнення фазових переходів у газовому середовищі бульбашки:

– якщо $T<T_{sg}$ – відбувається скраплення газу;

– якщо $T>T_{sg}$ *і* $m_g>0$ – відбувається випаровування скрапленого газу.

Тут і далі T_{sg} – температура точки роси газу, К; m_g – маса скрапленого газу у газовому середовищі бульбашки, кг.

Кількість теплоти, яку віддає газ у процесі конденсації та охолодження крапель конденсату,

$$Q_g = r_g \frac{dm_g}{d\tau} + m_g c_g \frac{dt}{d\tau}. \qquad (2.45)$$

Рівняння для визначення питомого об'ємного теплового потоку, Вт/м^3,

$$q_{vg} = \frac{3Q_g}{4\pi R^3}. \qquad (2.46)$$

Масу скрапленого газу, яка з'являється під час конденсації, можна знайти за формулою

$$\frac{dm_g}{d\tau} = I_{gv} V_R. \qquad (2.47)$$

Процес випаровування скрапленого газу розраховується аналогічно, проте зі зворотним знаком.

2. Конденсація водяної пари. Виникає у разі, коли парціальний тиск пари всередині бульбашки (P_p) перевищує тиск насичених парів (P^*_p) при даній температурі. Тепловий та масообмінний ефекти аналогічні до п.1.

Умови виникнення фазових переходів у газовому середовищі бульбашки:

– якщо $T<T_{sw}$ – відбувається конденсація водяної пари.

– якщо $T>T_{sw}$ *і* $m_{wr}>0$ – відбувається випаровування конденсату водяної пари.

Тут і далі T_{sw} – температура точки роси водяної пари, К; m_{wr} – маса сконденсованої водяної пари у парогазовому середовищі бульбашки, кг.

Кількість теплоти, яку віддає водяна пара у процесі конденсації та охолодження крапель конденсату,

$$Q_p = r_w \frac{dm_w}{d\tau} + m_w c_w \frac{dt}{d\tau}. \qquad (2.48)$$

Отримана кількість теплоти передається через газову фазу до поверхні бульбашки. Рівняння для визначення питомого об'ємного теплового потоку, (Вт/м^3).

$$q_{vp} = \frac{3Q_p}{4\pi R^3}. \qquad (2.49)$$

Одержаний за формулою (2.49) питомий тепловий потік можна застосувати для визначення температури газопарової фази за формулою (2.15).

Масу води, яка утворюється під час конденсації водяної пари, можна знайти за формулою

$$\frac{dm_w}{d\tau} = I_{pv} V_R. \qquad (2.50)$$

Зміна термобаричних умов у внутрішньому середовищі бульбашки може призводити до нагрівнання і поступового випаровування утвореного конденсату. При цьому теплові потоки змінять знак на протилежний.

Таким чином, залежно від складу газової фази бульбашки та термобаричних умов можуть спостерігатися досить різноманітні тепло- й масообмінні ефекти.

2.4. Теплообмін і фазовоперехідні процеси у рідині

Для визначення температури в товщі рідини, яка оточує газопарову

бульбашку, необхідно розглянути процес теплопередачі в рідині. Для розрахунку теплопередачі шляхом теплопровідності зазвичай застосовують рівняння теплопровідності Фур'є, а врахувати конвекцію можна використавши ефективний коефіцієнт теплопровідності.

Для розроблення математичної моделі теплопередачі в рідині застосовано такі спрощувальні припущення:

– біля поверхні бульбашки задано граничні умови другого роду;

– газопарова бульбашка має сферичну форму й оточена безкінечною кількістю рідини;

– центр бульбашки відносно рідини не переміщується.

Позначимо через «x» координату, за якою змінюється радіус бульбашки. Для визначення невідомої температури на поверхні бульбашки та в масиві рідини ($T_{(x,\tau)}$) можна застосувати нелінійне рівняння теплопровідності Фур'є для кулі з урахуванням рухливості стінок [2.17] і дії об'ємних джерел теплоти

$$\frac{\partial\left(\rho_r c_r T_{(x,\tau)}\right)}{\partial\tau}+\dot{x}\frac{\partial\left(\rho_r c_r T_{(x,\tau)}\right)}{\partial x}=\frac{1}{x^2}\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_r x^2\frac{\partial T_{(x,\tau)}}{\partial x}\right)+q_{v(x,T)}, \qquad (2.51)$$

де ρ_r – густина рідини, кг/м^3; c_r – її теплоємність, Дж/(кг·°С); τ – часова координата, с; $\dot{x}$ – швидкість зміни радіуса бульбашки, м/с; λ_r – ефективний коефіцієнт теплопровідності рідини, Вт/(м·°С); q_v – потужність об'ємних джерел теплоти, Вт/м^3. У результаті теплообмінних процесів на границі бульбашки рідина може змінювати свої теплофізичні характеристики, тому задачу будемо розв'язувати як нелінійну. Застосування джерел теплоти робить рівняння (2.51) неоднорідним.

Вплив енергії різноманітних фазових переходів (замерзання/танення води, утворення/дисоціація газового гідрату, конденсація/випаровування водяних парів, абсорбція/десорбція газу) враховуємо за допомогою об'ємних джерел теплоти. Питому потужність об'ємних джерел або стоків теплоти визначаємо за формулою

$$q_{v(x,T)} = \sum r_i \frac{\partial}{\partial \tau}\left(\frac{\partial m_i}{\partial V}\right) = \frac{1}{4\pi x^2}\sum r_i \frac{\partial}{\partial \tau}\left(\frac{\partial m_i}{\partial x}\right) \quad , \qquad (2.52)$$

де r_i – питома теплота *i*-го фазового переходу, Дж/кг; m_i – маса речовини, яка бере участь у фазовому переході, кг; ∂V – елементарний об'єм, м^3.

Граничні умови. Ураховуючи, що тепловий потік від парогазової фази до рідини має від'ємний знак, граничні умови біля поверхні бульбашки можна записати так:

$$-\frac{\partial(\lambda_r T)}{\partial x}(x = R, \tau) = -q_{(R,\tau)}. \qquad (2.53)$$

Рівняння (2.53) ураховує зміну коефіцієнта теплопровідності на границі бульбашки, наприклад у разі замерзання рідини.

На значному віддаленні (R=∞) від центра бульбашки, де вплив інших бульбашок стає однаковим, гранична умова

$$-\frac{\partial(\lambda_r T)}{\partial x}(x = \infty, \tau) = 0. \qquad (2.54)$$

Початкова часова умова

$$T_{(x,\tau=0)} = T_0. \qquad (2.55)$$

Для врахування фазоперехідних процесів на поверхні бульбашки доповнимо її рядом умов.

Умови гідратоутворення. Оскільки метою складання цієї математичної моделі є дослідження умов утворення гідратів вуглеводневих газів, її необхідно доповнити рівняннями, які описують термобаричні умови існування гідратів.

Розчинність метану у дистильованій воді при температурі +4 °С становить 0,0023 моль/кг, розчинність пропану і бутану – приблизно 0,01 % при температурі близько 0 °С. Такі гідратоутворюючі гази, як сірководень і діоксид вуглецю значно краще розчиняються у воді, аніж вуглеводні. Тому, за межами зони гідратоутворення масообмін газу з міжфазною поверхнею будемо вважати обмеженим дифузійними процесами газу в рідині. У зоні гідратоутворення

масообмін обмежено значно інтенсивнішими дифузійними процесами у газовому середовищі бульбашки.

Для метану зону гідратоутворення обмежено температурами та тисками, при яких відбувається гідратоутворення. Для інших вуглеводнів (важчих за метан), зону гідратоутворення обмежено температурами та тисками, при котрих відбувається зрідження відповідних газів.

Гідрат утворюється, якщо $0 < t_{(R,\tau)} < t_{gg} < t_g^k$, де t_{gg} – температура рівноважного стану гідрату за відповідного тиску, °С; t_g^k – критична температура рідини, вище якої гідрат уже не може утворюватися, °С.

Якщо температура води опускається нижче нуля $t_{(R,\tau)} \le 0$ (утворюється лід) – утворення гідратів різко сповільнюється, тому для цього випадку будемо вважати $\frac{dm_{gg}}{d\tau} = 0$.

Умова дисоціації газових гідратів: якщо $m_{gg}>0$ і $t_{(R,\tau)} > 0$ та $t_{(R,\tau)} > t_{gg}$ то $D_g > 0$.

Якщо у воді гідрат відсутній ($m_{gg}=0$) і якщо $t_{(R,\tau)} \ge t_g^k$ то масообмінні процеси відсутні, гідрат не утворюється і не дисоціює.

Умова замерзання води /танення льоду. Якщо температура на поверхні стає нижчою за температуру замерзання води, то відбувається фазовий перехід з утворенням льоду. Температура замерзання постійна, поки не замерзне весь шар рідини. Кількість утвореного льоду пропорційна відбору теплоти. Процес замерзання відбувається допоки вся рідина шару не перетвориться на лід. У процесі фазового переходу теплофізичні властивості матеріалу шару змінюються пропорційно співвідношенню рідкої та твердої фаз. Процес танення відбувається у зворотному порядку.

У воді:

– якщо $T_r<T_{w\text{-}i}$ і $m_{r(i)}>0$ – відбувається утворення льоду;

– якщо $T_r > T_{w\text{-}i}$ і $m_{i(i)} > 0$ – відбувається танення льоду.

Тут $T_{w\text{-}i}$ – температура фазового переходу «вода-лід», °С; $m_{r(i)}$ – маса рідини в і-му шарі, кг; $m_{i(i)}$ – маса льоду в і-му шарі, кг.

Умова випаровування та конденсації водяних парів. Якщо тиск насичених водяних парів біля поверхні бульбашки перевищує тиск водяної пари у складі газового середовища бульбашки - відбувається випаровування рідини з міжфазної поверхні. Кількість поглинутої теплоти пропорційна кількості рідини, яка випарувалася:

– якщо $P^*_w > P_w$ – відбувається дифузія водяної пари з поверхні бульбашки до її парогазового середовища;

– якщо $P^*_w < P_w$ – відбувається дифузія водяної пари з парогазового середовища бульбашки до її поверхні.

У попередніх формулах P^*_w – тиск насичених водяних парів біля поверхні води, Па; P_w – парціальний тиск водяних парів у складі газової фази бульбашки, Па.

Ряд теплофізичних величин математичної моделі сильно залежать від термобаричних умов. Для підвищення точності розрахунку їх варто апроксимувати у межах робочого діапазону, додаток В.

2.5. Методика розрахунку та алгоритм комп'ютерної програми

У такій постановці задачу зручно розв'язувати методом скінченних елементів. Для розв'язку системи диференціальних рівнянь (2.2), (2.3), (2.5), (2.7), (2.9**), (2.15), (2.27), (2.34), (2.42) – (2.44), (2.45) – (2.54) застосовано метод Рунге-Кутти 4-го порядку зі змінним часовим кроком [2.18].

Для опису теплопровідності в рідині, яка оточує бульбашку радіусом R (2.51), розділимо шар рідини на ряд концентричних оболонок (*i*), рис. 2.1. Задаємо розподіл мас кожної оболонки

$$m_{r(2)} = 2K_r m_{r(1)}; \quad m_{r(i)} = K_r m_{r(i-1)}, \tag{2.56}$$

де $m_{r(1)}$ – маса оболонки 1-го (внутрішнього) шару, кг; $m_{r(i)}$ – маса кожної наступної оболонки, кг; K_r – коефіцієнт пропорційності. Цей коефіцієнт дозволяє «згустити» сітку елементів біля границі бульбашки та «розрідити» її в більш глибинних шарах рідини. Він застосовується для оптимізації розрахунків і його типові значення знаходяться в межах 1,5÷2.

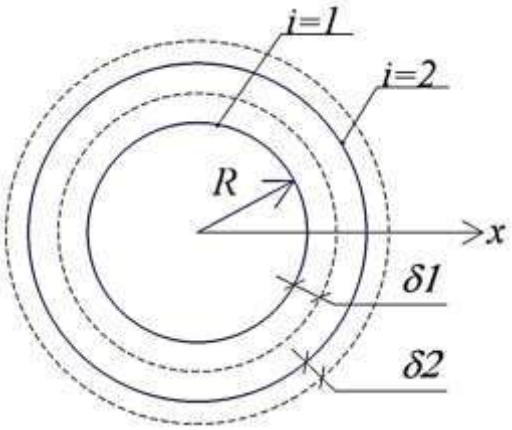


Рис. 2.1. Схема поділу рідини на ряд концентричних оболонок

Визначимо температуру на внутрішній поверхні першої (внутрішньої) оболонки. Для цього складемо рівняння теплового балансу першої оболонки

$$Q_{AK} = Q_1 + Q_2 + Q_Ф, \tag{2.57}$$

де Q_{AK} – тепловий потік, який акумулюється і призводить до зростання температури цієї оболонки, Вт; Q_1 – тепловий потік, котрий відводиться з поверхні бульбашки в її парогазове середовище, Вт; Q_2 – тепловий потік, який надходить з другого шару рідини в перший, Вт; $Q_Ф$ – тепловий потік, котрий призводить до збільшення маси твердої фази (наприклад льоду), Вт. Розкриємо значення цих теплових потоків.

Тепловий потік, який акумулюється в оболонці та призводить до підвищення її температури можна визначити за відомою формулою

$$Q_{AK} = m_{r(1)} c_{r(1)} \frac{dT_{(R,\tau)}}{d\tau} \quad , \tag{2.58}$$

де $c_{r(1)}$ – теплоємність середовища 1-ї оболонки, Дж/(кг·°С). Тепловий потік, що відводиться з поверхні бульбашки в її парогазове середовище, запишемо як граничну умову 2-го роду. Відведення теплоти призведе до зменшення температури оболонки, тому такий тепловий потік є від'ємним

$$Q_1 = -F_R q_{(R,\tau)}, \tag{2.59}$$

де F_R – площа теплообмінної поверхні, м^2.

Тепловий потік від зовнішньої оболонки до внутрішньої зручніше розглядати у межах одного шару, для якого в цей момент часу $\lambda_{r(i)} = const$,

$$Q_2 = \frac{4\pi\lambda_{r(1)}\left(T_{(R+\delta 1,\tau)} - T_{(R,\tau)}\right)}{\frac{1}{r_{(1)}} - \frac{1}{r_{(1)}+\delta 1}}. \tag{2.60}$$

Збільшення маси твердої фази і теплонадходження від розчинення газу в рідині потребує відведення теплової енергії з розрахункової оболонки й тому є додатнім джерелом теплової енергії

$$Q_{\Phi} = r_{\Phi} \frac{dm_{\Phi(1)}}{d\tau} + r_D \frac{dm_{D(1)}}{d\tau}, \tag{2.61}$$

де r_{Φ} – теплота фазового переходу, Дж/кг; $m_{\Phi(1)}$ – маса твердої фази оболонки 1-го (внутрішнього) шару, кг;. r_D – теплота (теплість) розчинення газу у воді, Дж/кг; $m_{D(1)}$ – маса розчиненого газу оболонки 1-го (внутрішнього) шару, кг.

Ураховуючи значення окремих теплових потоків (2.58) – (2.61), для внутрішньої оболонки можна записати загальне диференціальне рівняння теплового балансу [2.19]

$$m_{r(1)} c_{r(1)} \frac{dT_{(R,\tau)}}{d\tau} = -F_R q_{(R,\tau)} + \frac{4\pi\lambda_{r(1)}\left(T_{(R+\delta 1,\tau)} - T_{(R,\tau)}\right)}{\frac{1}{r_{(1)}} - \frac{1}{r_{(1)}+\delta 1}} + r_{\Phi} \frac{dm_{\Phi(1)}}{d\tau}. \tag{2.62}$$

Остання складова рівняння (2.62) існує лише за певних умов, котрі необхідно задавати окремо. У межах одного ітераційного кроку радіус оболонки залишається постійним, і для зручності розрахунків можна позначити

$$K_1 = \frac{\lambda_{r(1)}}{\frac{1}{r_{(1)}} - \frac{1}{r_{(1)} + \delta 1}} = \frac{\lambda_{r(1)}}{\frac{1}{R} - \frac{1}{R + \delta 1}}. \qquad (2.63)$$

Тепер диференціальне рівняння, яке визначає температуру на поверхні внутрішнього шару бульбашки, має вигляд

$$\frac{dT_{(R,\tau)}}{d\tau} = \frac{4\pi}{m_{r(1)} c_{r(1)}} \left(-R^2 q + K_1 \left(T_{(R+\delta 1,\tau)} - T_{(R,\tau)} \right) + r_{\Phi} \frac{dm_{\Phi(1)}}{d\tau} \right). \qquad (2.64)$$

В умовах відсутності масообмінних процесів маса 1-го шару залишається незмінною, тому

$$m_{r(1)} = \frac{4}{3} \pi \rho_{r1} \left[(R + \delta 1)^3 - R^3 \right] = const,$$

звідки можна визначити зовнішній радіус 1-ї оболонки

$$R + \delta 1 = \sqrt[3]{r_R^3 + \frac{3 m_{r(1)}}{4\pi \rho_{r1}}} = \sqrt[3]{R^3 + \frac{3 m_{r(1)}}{4\pi \rho_{r1}}}. \qquad (2.65)$$

Аналогічним чином можна записати диференціальні рівняння для всіх наступних оболонок

$$m_{r(i)} c_{r(i)} \frac{dT_{(x,\tau)}}{d\tau} = \frac{4\pi \lambda_r \left(T_{(i-1)} - T_{(i)} \right)}{\frac{1}{r_{(i-1)}} - \frac{1}{r_{(i)}}} - \frac{4\pi \lambda_r \left(T_{(i)} - T_{(i+1)} \right)}{\frac{1}{r_{(i)}} - \frac{1}{r_{(i+1)}}} + r_{\Phi} \frac{dm_{\Phi(i)}}{d\tau}. \qquad (2.66)$$

З урахуванням нелінійності задачі, різницю температур сусідніх шарів зручніше замінити на різницю температур між серединою шару та його краями (границями)

$$\frac{dT_{(r_i,\tau)}}{d\tau} = \frac{4\pi}{m_{r(i)} c_{r(i)}} \left(K_3 \left(T_{(r_i - \delta i,\tau)} - T_{(r_i,\tau)} \right) - K_1 \left(T_{(r_i,\tau)} - T_{(r_i + \delta i,\tau)} \right) \right) + \frac{q_{v(i)}}{\rho_{r(i)} c_{r(i)}}, \qquad (2.67)$$

де $T_{(r_i+\delta i,\tau)}$ – температура на зовнішній границі ***i***-ї оболонки, °С; $T_{(r_i-\delta i,\tau)}$ – температура на внутрішній границі ***i***-ї оболонки, °С. На кожному ітераційному крокові ці температури визначаються з урахуванням товщини та теплопровідності сусідніх шарів.

Температура на зовнішній границі ***i***-ї оболонки

$$T_{(r_i+\delta i,\tau)} = \frac{K_1 T_i + K_2 T_{i+1}}{K_1 + K_2}. \tag{2.68}$$

Температура на її внутрішній границі

$$T_{(r_i-\delta i,\tau)} = \frac{K_4 T_{i-1} + K_3 T_i}{K_4 + K_3}. \tag{2.69}$$

Коефіцієнти K_1, K_2, K_3, K_4 визначаються за такими формулами:

$$K_1 = \frac{\lambda_{r(i)}}{\frac{1}{r_{(i)}} - \frac{1}{r_{(i)} + \delta_{(i)}}}; \tag{2.70}$$

$$K_2 = \frac{\lambda_{r(i+1)}}{\frac{1}{r_{(i)} + \delta_i} - \frac{1}{r_{(i+1)}}}; \tag{2.71}$$

$$K_3 = \frac{\lambda_{r(i)}}{\frac{1}{r_{(i)} - \delta_{(i)}} - \frac{1}{r_{(i)}}}; \tag{2.72}$$

$$K_4 = \frac{\lambda_{r(i-1)}}{\frac{1}{r_{(i-1)}} - \frac{1}{r_{(i)} - \delta_i}}. \tag{2.73}$$

Розглядаючи об’єми оболонок, можна визначити їх радіуси

$$V_{(i)} - V_{(i-1)} = \frac{4\pi}{3}\left(r_{(i)}^3 - r_{(i-1)}^3\right) = \frac{1}{2}V_{(i-1)} + \frac{1}{2}V_{(i)} = \frac{1}{2}\left(\frac{m_{r(i-1)}}{\rho_{r(i-1)}} + \frac{m_{r(i)}}{\rho_{r(i)}}\right). \tag{2.74}$$

З рівняння (2.74) середній радіус ***i***-ї оболонки знаходимо за формулою

$$r_{(i)} = \sqrt[3]{r_{(i-1)}^3 + \frac{3}{8\pi}\left(\frac{m_{r(i-1)}}{\rho_{r(i-1)}} + \frac{m_{r(i)}}{\rho_{r(i)}}\right)}. \quad (2.75)$$

Оскільки маса першої оболонки не ділиться навпіл, для 2-ї оболонки радіус визначається за формулою

$$r_{(2)} = \sqrt[3]{R^3 + \frac{3}{4\pi}\frac{m_{r(1)}}{\rho_{r1}} + \frac{3}{8\pi}\frac{m_{r(2)}}{\rho_{r2}}}. \quad (2.76)$$

Ураховуючи, що маси зовнішньої та внутрішньої половинок оболонки рівні між собою, їх радіуси також можна визначити за аналогічними формулами. Зовнішній радіус ***i***-ї оболонки

$$r_{(i)} + \delta_i = \sqrt[3]{r_{(i)}^3 + \frac{3m_{r(i)}}{8\pi\rho_{r(i)}}} \ . \quad (2.77)$$

Внутрішній радіус ***i***-ї оболонки

$$r_{(i)} - \delta_i = \sqrt[3]{r_{(i)}^3 - \frac{3m_{r(i)}}{8\pi\rho_{r(i)}}} \ . \quad (2.78)$$

В окремі моменти часу в різних оболонках можуть створюватися сприятливі умови для здійснення фазового переходу. При цьому потрібно враховувати три складових: температурний режим, масу твердої та рідкої фаз, дію об'ємних джерел теплоти. Умови фазового переходу першого роду складаються з двох частин: умова намерзання льоду (утворення гідрату) й умова танення льоду (дисоціації гідрату). Умова намерзання льоду

$$T_{(r_i,\tau)} \le T_\Phi \text{ й } m_{\Lambda(r_i,\tau)} < m_{(r_i,\tau)} \text{ та } Q_{\Phi(r_i,\tau)} > 0, \quad (2.79)$$

де T_Φ – температура фазового переходу, °С; $m_{\Lambda(r_i,\tau)}$ – маса твердої фази в і-му шарі у будь-який момент часу, кг; $Q_{\Phi(r_i,\tau)}$ – тепловий потік, який відводиться з і-го шару для здійснення фазового переходу, Вт. Для гідрату температура фазового переходу залежить від тиску і визначається апроксимаційними формулами.

Умова танення льоду (дисоціації гідрату)

$$T_{(r_i,\tau)} \geq T_{\Phi} \text{ та } m_{\Lambda(r_i,\tau)} > 0 \text{ та } Q_{\Phi(r_i,\tau)} < 0. \qquad (2.80)$$

Якщо в і-му шарі відбувається фазовий перехід, то температура цього шару не змінюється і

$$\frac{dT_{(r_i,\tau)}}{d\tau} = 0 \ .$$

У цьому випадку потужність об'ємних джерел теплоти можна визначити за формулою

$$0 = \frac{4\pi}{m_{r(i)} c_{r(i)}} \left(K_3 \left(T_{(r_i - \delta i,\tau)} - T_{(r_i,\tau)} \right) - K_1 \left(T_{(r_i,\tau)} - T_{(r_i + \delta i,\tau)} \right) \right) + \frac{q_{v(i)}}{\rho_{r(i)} c_{r(i)}},$$

звідки після спрощення отримаємо

$$q_{v(i)} = \frac{4\pi}{V_{r(i)}} \left(K_3 \left(T_{(r_i,\tau)} - T_{(r_i - \delta i,\tau)} \right) - K_1 \left(T_{(r_i + \delta i,\tau)} - T_{(r_i,\tau)} \right) \right) \ . \qquad (2.81)$$

Аналогічним чином можна знайти потужність об'ємних джерел теплоти для 1-ї оболонки

$$q_{v(1)} = \frac{4\pi}{V_{r(1)}} \left(R^2 q - K_1 \left(T_{(R+\delta 1,\tau)} - T_{(R,\tau)} \right) \right). \qquad (2.82)$$

Знаючи інтенсивність об'ємних джерел, можна визначити зміну маси твердої фази

$$m_{\Lambda(r_i,\tau+\Delta\tau)} = m_{\Lambda(r_i,\tau)} + \frac{q_{v(i)} \cdot \Delta\tau \cdot V_{r(i)}}{r_{\Phi}} . \qquad (2.83)$$

У разі фазового переходу в і-му шарі рідини буде відбуватися зміна теплофізичних властивостей. Тому на кожному ітераційному крокові теплофізичні характеристики шарів необхідно уточнювати за формулами:

– густина

$$\rho_{r(i)} = \frac{\rho_{\Lambda(i)} m_{\Lambda(i)} + \rho_{w(i)} \left(m_{(i)} - m_{\Lambda(i)} \right)}{m_{(i)}}; \qquad (2.84)$$

– теплопровідність

$$\lambda_{r(i)} = \frac{\lambda_{\Lambda(i)} m_{\Lambda(i)} + \lambda_{w(i)} \left(m_{(i)} - m_{\Lambda(i)} \right)}{m_{(i)}}; \qquad (2.85)$$

– теплоємність

$$c_{r(i)} = \frac{c_{\Lambda(i)} m_{\Lambda(i)} + c_{w(i)} \left(m_{(i)} - m_{\Lambda(i)} \right)}{m_{(i)}}. \qquad (2.86)$$

Зміна густини при постійній масі призведе до зміни розміру шарів, що може ускладнити розрахунковий процес [2.20]. Ураховуючи, що у формулі (2.66) густина і теплоємність застосовуються у вигляді добутку, зміну густини можна замінити еквівалентною зміною теплоємності. З урахуванням поправки на густину теплоємність і-го шару визначається за формулою

$$c_{r(i)} = \frac{\rho_{r(i)}}{\rho_w} \times \frac{c_{\Lambda(i)} m_{\Lambda(i)} + c_{w(i)} \left(m_{(i)} - m_{\Lambda(i)} \right)}{m_{(i)}}, \qquad (2.87)$$

де ρ_w – густина рідини при початковій температурі, кг/м^3. У цьому випадку густина всіх шарів задається однаковою $\rho_{r(i)} = \rho_w$.

З метою оцінювання адекватності розробленої математичної моделі було написано комп’ютерну програму RELEY5 (додаток Е) і виконано ряд математичних експериментів. На рис.2.2 показано загальний алгоритм програми розрахунку осцилюючої газопарової бульбашки. Результати розрахунку записуються програмою в окремі текстові файли (Reley1, Reley2). За результатами розрахунків побудовано діаграми, які наведено в наступних розділах.

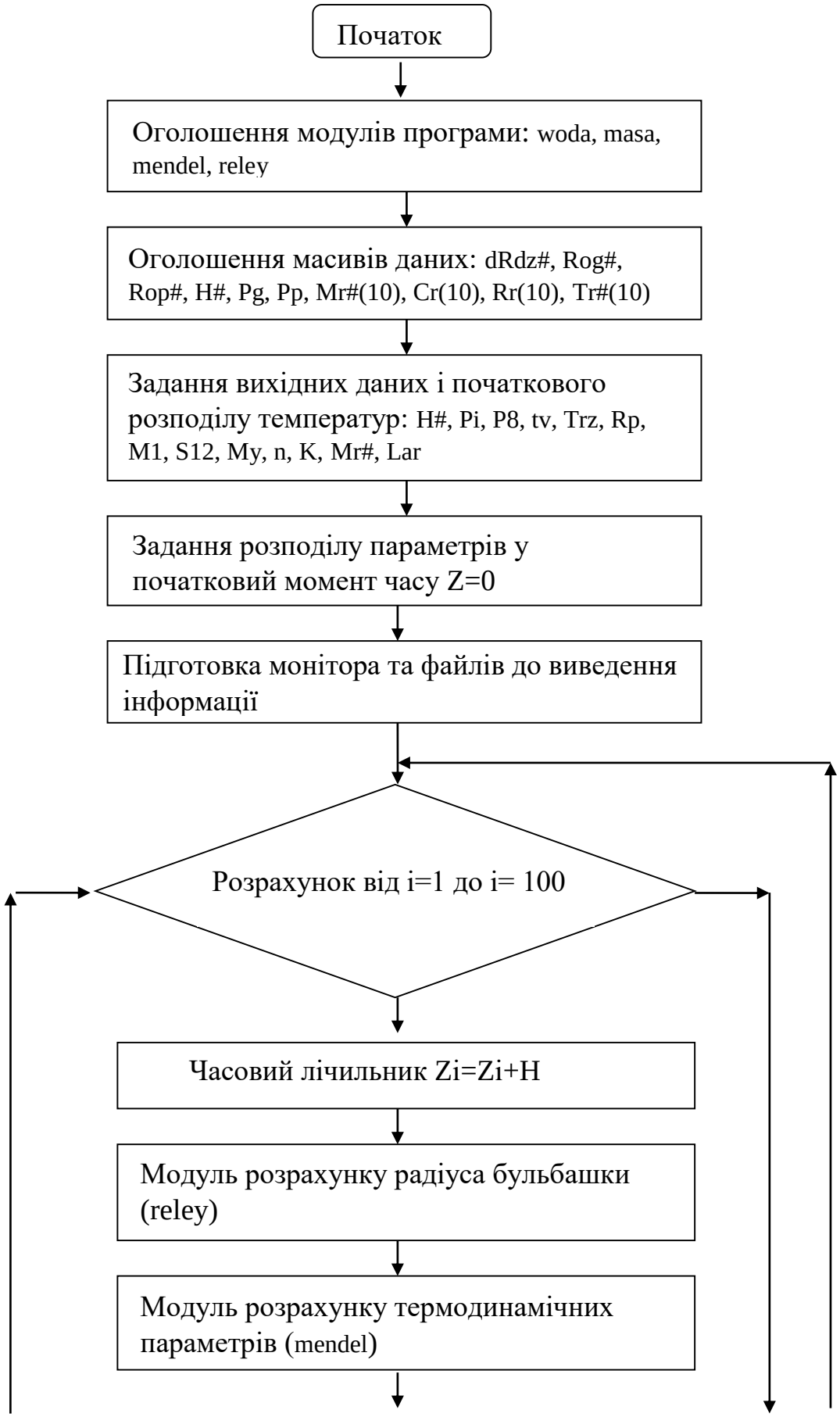

Початок
Оголошення модулів програми: woda, masa, mendel, releу
Оголошення масивів даних: dRdz#, Rog#, Rop#, H#, Pg, Pp, Mr#(10), Cr(10), Rr(10), Tr#(10)
Задання вихідних даних і початкового розподілу температур: H#, Pi, P8, tv, Trz, Rp, M1, S12, My, n, K, Mr#, Lar
Задання розподілу параметрів у початковий момент часу Z=0
Підготовка монітора та файлів до виведення інформації
Розрахунок від i=1 до i= 100
Часовий лічильник Zi=Zi+H
Модуль розрахунку радіуса бульбашки (releу)
Модуль розрахунку термодинамічних параметрів (mendel)

Рис. 2.2. Загальний алгоритм комп’ютерної програми розрахунку тепломасообмінних та фазоперехідних процесів в умовах осцилюючої бульбашки

2.6. Висновки до розділу 2

1. Таким чином, розроблена математична модель враховує: гідродинаміку одиночної бульбашки в масиві рідини, термодинаміку її газового середовища; тепло- та масообмін біля міжфазної поверхні; гідратоутворення, фазові переходи та теплопровідність у рідині; розчинення газу в рідині; скраплення газу та інші процеси в газовій бульбашці. При заданні нерівноважних початкових умов математична модель дозволяє розрахувати перехідні гідродинамічні, теплові та масообмінні процеси які супроводжують осцилляції бульбашки. Дослідження цих осцилляцій має ключове значення для інтенсифікації синтезу газогідратів, оскільки при зміні розміру бульбашки відбувається руйнування газогідратної кірки на її міжфазній поверхні і відкривається доступ газу до відкритої поверхні води.

2. Детально розроблено математичну модель нестаціонарної теплопровідності осцилюючої стінки бульбашки, яка враховує зміну агрегатного стану та теплофізичних характеристик речовини. Показано, що при застосуванні методу скінчених елементів вона представляє собою систему нелінійних диференційних рівнянь 1-го порядку. Урахування в математичній моделі зазначених особливостей дозволяє у будь-який момент часу отримувати значення температур рідкої та твердої фаз при зміні розміру бульбашки, зміні напрямку теплового потоку на її границі. Математична модель може застосовуватися для розрахунку бульбашок різноманітних гідратоутворюючих газів у відповідних термобаричних умовах.

3. Складено алгоритм розрахунку та компютерну програму для обчислення теплофізичних характеристик осцилюючої газової бульбашки.

У роботах [2.10, 2.19] автором запропонована математична модель тепломасообмінних процесів при утворенні газогідратів на міжфазній поверхні осцилюючої газової бульбашки, наведено методику цифрового рішення моделі на ЕОМ. Показано результати математичного моделювання перехідних процесів в газових бульбашках. В роботі [2.20] автором запропоновано спосіб оптимізації розрахунків перехідних теплових процесів, який застосовано при складанні комп’ютерної програми для розрахунку процесу теплопровідності в шарах рідини з відмінними теплотехнічними характеристиками (вода, лід чи газогідрат).

Список використаних джерел до розділу 2

2.1. Семенов М. Е. Синтез гидратов газов в лабораторных условиях / М. Е. Семенов, Е. Ю. Шиц // Технические науки – от теории к практике: сб. ст. по матер. XVII Междунар. науч.-практ. конф. Ч. II. – Новосибирск: СибАК, 2013. – С. 55 – 61.

2.2. Срібнюк С.М. Аналіз умов виникнення кавітаційної ерозії / С. М. Срібнюк, Л. Л. Зубричева, В. В. Медведовський // Збірник наукових праць. Серія Галузеве машинобудування, будівництво. – Полтава: ПолтНТУ, 2011. – Вип. 2(30). – С. 219 – 226.

2.3. Medvedev R. N. The calculation of thermal grows of the toroidal bubble on current concentrator in electrolyte / R. N. Medvedev, A. A. Chernov // Modern Science: Researches, Ideas, Results, Technologies. – Dnepropetrovsk: SPIC «Triacon», 2012. – Iss. 2(10). – P. 50 – 56.

2.4. Шиляев М. И. Моделирование процессов абсорбции газов в барботажных аппаратах / М.И. Шиляев, А.В. Толстых // Теплофизика и аэромеханика. – 2013. – Т. 20. – № 5. – С. 575 – 586.

2.5. Pavlenko A. Basic principles of gas hydrate technologies/ A. Pavlenko, H. Koshlak // Metallurgical and Mining Industry. – 2014. – № 3. – P. 60 – 65.

2.6. Толстой М. Ю. Исследования растворимости кислорода / М. Ю. Толстой, Т. И. Шишелова, Р. А. Шестов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2015. – № 1(12). – С. 86 – 90.

2.7. Кушнір С. В. Барботажні хімічні ефекти: їх види, механізми виникнення та геохімічні прояви / С. В. Кушнір, М. В. Кость, Р. П. Козак // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2016. – № 3 (20). – С. 30 – 47.

2.8. Коновалов М. Л. Эффективность вакуумной дистилляции в токе водяного пара / М. Л. Коновалов, О. В. Розанов // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетнева. – 2011. – № 1(34). – С.39 – 41.

2.9. Жежера Н. И. Размеры и движение пузырьков газа при дегазации нефти в

акустическом деаэраторе / Н. И. Жежера // Альманах современной науки и образования. – 2012. – № 8. – С.50 – 53.

2.10. Kutniy B. Mathematical modeling of the thermodynamic process gas-steam bubbles/ B.A. Kutniy, A.M. Pavlenko // Academic journal. Series: Industrial machine building, civil engineering. – Poltava: PoltNTU, 2018. – iss. 1 (50). – P. 220 – 226.

2.11. Веретельник Т. И. Математическое моделирование кавитационного потока жидкости в химико-технологической системе / Т. И. Веретельник, Ю. Н. Дифучин // Вісник ЧДТУ. – Черкаси, 2008. – № 3. – С. 82 – 85.

2.12. Веретельник Т.И. Теоретические и экспериментальные исследования гидродинамической кавитации в химико-технологических системах / Т.И. Веретельник // Вісник НТУУ «КПІ», Серія: Машинобудування. – 2012. – № 64. – С. 167 – 171.

2.13. Рид Р. Свойства газов и жидкостей: справ. пособ. / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд; 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

2.14. Моделювання поведінки повітряної бульбашки в полі стаціонарного дугового розряду / С.В. Петров, С.Г. Бондаренко, Д.І. Рубець, О.В. Саванчук, В.А. Янюк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – №3/5 (63). Прикладная физика и материаловедение. – С. 23 – 28.

2.15. Wilson G.M. // Advances in Cryogenic Engineering. – New York: Plenum Press, – 1966. – Vol. 11. – P. 392.

2.16. Кулинченко В.Р. Основы математического моделирования динамики роста паровой фазы [Электронный ресурс] / В.Р. Кулинченко // Национальный университет пищевых технологий. – 2012. – Режим доступа: http://dspace.nuft.edu.ua/jspui/handle/123456789/2224 – Название с экрана.

2.17. Кулінченко В.Р. Передумови створення математичної моделі – основні положення і рівняння руху Релея / В.Р. Кулінченко, В.Л. Зав’ялов, Т.Г. Мисюра // Наукові праці Національного університету харчових технологій. – 2007. – № 22. – С. 36 – 41.

2.18. Butcher J.C. Numerical Methods for Ordinary Differential Equations. – New York: John Wiley & Sons, 2008. – 459 p.

2.19. Kutniy B.A. Calculation of heat transfer in fluid around gas-vapour bubbles / B.A. Kutniy, A.M. Pavlenko // Collection of scientific articles «Energy, energi saving and rational nature use». Radom Poland, – 2016. – №1(6) – P. 44 – 52.

2.20. Кутний Б.А. Приведення багатошарових огороджуючи конструкцій до одношарових для розрахунку нестаціонарних теплових режимів // Збірник наукових праць (галузеве машинобудування, будівництво) / Полт. держ. техн. ун-т ім. Юрія Кондратюка. – Полтава: ПДТУ, 2002. – Вип.8. – С.97 – 99.

РОЗДІЛ 3.
АПРОБАЦІЯ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ

Як математична модель, так і комп'ютерна програма, яку складено на основі цієї математичної моделі потребують перевірки. Для такої превірки будемо застосовувати добре відомі фізичні процеси, такі як замерзання води та танення льоду. Якщо математична модель вірно відображає процес фазового переходу «вода-лід» то і процеси гідратоутворення у рідині, які моделюються схожим чином (хоч і за інших термобаричних умов) також будуть вірно відображені.

Другим важливим способом перевірки математичного моделювання є порівняння з результатами експериментальних досліджень. Вимірювання теплофізичних параметрів усередині бульбашки, яка внаслідок осцилляцій змінює свої розміри на 1-3 % декілька тисяч разів за секунду має свої технічні проблеми. Пошук надійних способів перевірки математичної моделі призвів до гіпотези про можливість підсилення амлітуди коливань за рахунок зовнішнього уведення енергії на частоті коливань бульбашки, тобто до застосування резонансу. Очевидно, що велику амплітуду коливань бульбашки значно простіше зафіксувати інструментально, а співпадіння розрахованої та виміряної резонансних частот є доказом коректності математичного моделювання.

3.1. Моделювання фазоперехідних процесів у рідині, яка оточує осцилюючу бульбашку

Для перевірки математичної моделі в частині фазовоперехідних процесів у рідині, яка оточує осцилюючу бульбашку виділимо окремо систему рівнянь 2.51-2.55 та їх розвязок методом скінчених елементів 2.56-2.87. В декількох дослідах розглянемо теплообмінні та фазовоперехідні процеси в рідині при різних швидкостях руху стінки бульбашки. Технологічно такі процеси характерні для початкового етапу барботажного введення бульбашок газу у воду [3.1-3.3] в процесах карбонування [3.4], утворення гідрату ізобутану [3.5] та інших гідратів

[3.6-3.8].

Вихідні дані. Тривалість розрахункового інтервалу часу 3 – 6 мкс (мікросекунд). Часовий крок 0,005 – 0,01 нс, питомий тепловий потік біля поверхні бульбашки (для граничної умови 2-го роду) задано на рівні 1 МВт/м^2. Початковий діаметр бульбашки 0,1 мм, початкова температура води +0,5 °С. Розрахункових шарів 12, коефіцієнт згущення сітки K_r=1,5. Початкові значення теплопровідності, густини і теплоємності води прийняті при температурі +0,5 °С. Теплота фазового переходу «вода–лід» 335 кДж/кг. Температура газового середовища реальної бульбашки може змінюватися в досить широких межах. Для дослідження фазоперехідних процесів у воді бульбашку з підведеним до міжфазної поверхні тепловим потоком, будемо називати «гарячою», а бульбашку з відведеним від міжфазної поверхні тепловим потоком, відповідно назвемо «холодною».

Дослід 1. Розглянемо холодну бульбашку у воді, що утворилася, наприклад, при барботажному дроселюванні газу через щілясту насадку. Унаслідок ефекту Джоуля–Томпсона температура газу в бульбашці є нижчою за температуру оточуючої рідини. Вважаючи тиск газу в бульбашці таким, що дорівнює тиску води (з урахуванням сил поверхневого натягу), приймемо швидкість руху стінок бульбашки рівною 0 м/с. Результати розрахунку температурного режиму рідини, яка оточує «холодну» бульбашку, зображено на рис. 3.1.

Верхня частина рис. 3.1 показує порівняно швидке охолодження рідини до температур, близьких до температури фазового переходу (0 °С). Сам фазовий перехід спостерігаємо у вигляді майже горизонтальної площадки приблизно по центру діаграми. Ліва частина діаграми відображає процес охолодження льоду. Ступінчастий характер температури льоду пояснюється невеликою кількістю розрахункових шарів (12 шт.). За 2,0 мкс глибина промерзання склала п’ять розрахункових шарів рідини навколо бульбашки.

Дослід 2. Якщо тиск газу в бульбашці перевищує тиск рідини – бульбашка розширяється. Розглянемо процеси в рідині під час розширення «холодної»

бульбашки зі швидкістю стінки 10 м/с. Результати розрахунку зображено на рис. 3.2.

Як бачимо на рис. 3.2, за 2 мкс глибина промерзання склала шість шарів рідини. Порівняння мас промерзлих шарів досліду 1 та 2 показує, що при розширенні бульбашки рідина промерзає швидше приблизно у 1,6 рази. Це відбувається внаслідок збільшення площі теплообмінної поверхні при збільшенні розміру бульбашки. У лівій частині діаграми температура льоду має зубчастий характер. Невеликий підйом температури спостерігається в результаті зменшення товщини і термічного опору оболонок у процесі розширення бульбашки. Загалом зменшення товщини оболонок із твердою фазою призводить до того, що температура поверхні бульбашки знаходиться ближче до температури фазового переходу, аніж у 1-му досліді.

Дослід 3. У процесі осциляції фаза розширення бульбашки змінюється фазою стиснення. Розглянемо процеси в рідині в період стиснення бульбашки з «холодним» газом зі швидкістю стінки -10 м/с. Результати розрахунку зображено на рис. 3.3.

Наведені на рис. 3.3 результати розрахунку стиснення «холодної» бульбашки показують, що у цьому випадку процес промерзання рідини значно сповільнюється. Зокрема товщина льоду склала лише 60 % від варіанта з нерухомою стінкою бульбашки. Це пояснюється зменшенням площі теплообмінної поверхні. Унаслідок збільшення товщини промерзаючих шарів відбувається підвищення термічного опору і температура на внутрішній поверхні бульбашки знижується швидше, аніж у дослідах 1 та 2.

Під час періоду стискання бульбашки температура газу в ній підвищується і створюються сприятливі умови для танення льодяної кірки, що утворилася в попередніх стадіях осциляції бульбашки. З часом рух стінки бульбашки сповільнюється і починається процес розширення в умовах підвищеної температури газу. Наступна серія розрахунків проведена для дослідження фазоперехідних процесів навколо «гарячої» бульбашки.

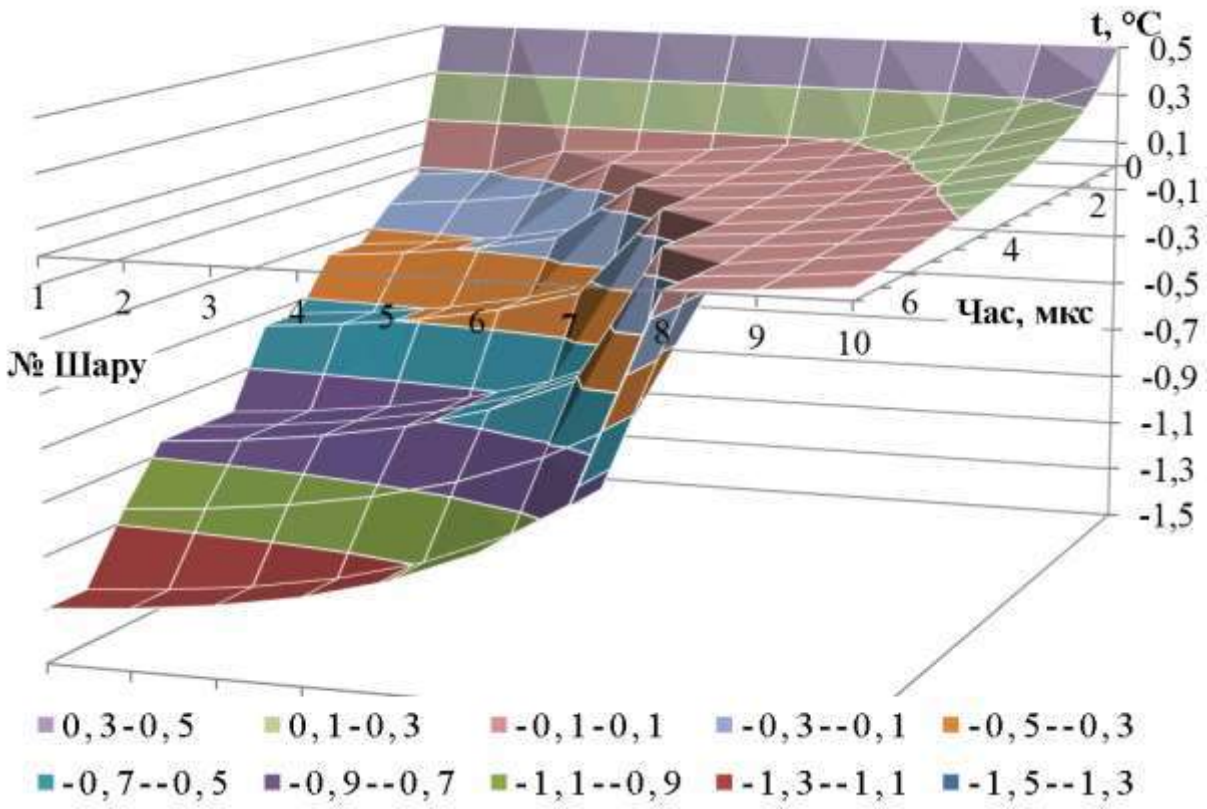


Рис. 3.1. Діаграма температурних полів у воді, що оточує «холодну» бульбашку з нерухомою стінкою ($\dot{R} = 0$ м/с)

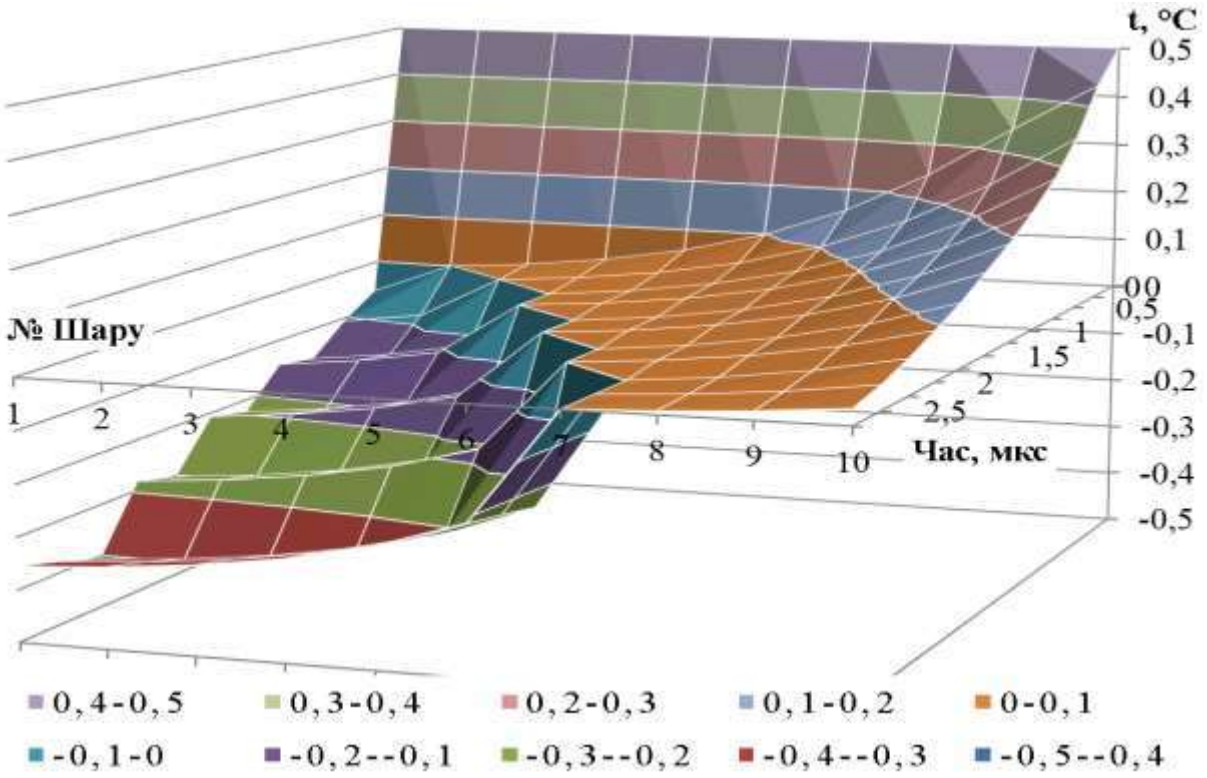


Рис. 3.2. Діаграма температурних полів у воді, що оточує «холодну» бульбашку, яка розширяється зі швидкістю $\dot{R} = 10$ м/с.

Дослід 4. Бульбашка з «гарячим» газом нерухома й оточена льодяною кіркою. Розглянемо процес танення льоду навколо цієї бульбашки. На основі попередніх розрахунків початкову температуру льоду приймемо на рівні -0,5 °С.

Результати розрахунку нерухомої «гарячої» бульбашки (рис. 3.4) показують порівняно швидке початкове прогрівання шарів льоду до температури фазового переходу. Порівнюючи результати з дослідом 1, можна відмітити, що процес танення відбувається майже з тією ж швидкістю, що і процес замерзання. Цьому сприяє гранична умова 2-го роду. Майже у чотири рази менша теплопровідність води порівняно з льодом призводить до в чотири рази більш інтенсивного нагрівання міжфазної поверхні «рідина-газ» аніж поверхні «лід-газ». Температура в області фазового переходу рідина-лід практично постійна.

Дослід 5. «Гаряча» бульбашка розширяється зі швидкістю 10 м/с. Результати розрахунку показано на рис. 3.5.

У досліді 5, так само, як і в досліді 2, процес танення льоду прискорюється за рахунок збільшення поверхні теплообміну. Також відбувається повільніший підйом температури стінки, та спостерігається характерна «пилоподібна» форма температурного поля, викликана поступовим зменшенням товщини оболонок.

Дослід 6. Розглянемо процес танення льоду при стисканні «гарячої» бульбашки зі швидкістю 10 м/с (рис. 3.6). Початкову температуру льоду прийнято на рівні -0,5 °С.

Результати розрахунку стискання «гарячої» бульбашки (рис. 3.6) показують значне сповільнення процесу танення льоду порівняно з попереднім розрахунком. Температура внутрішніх шарів води зростає значно швидше, ніж у дослідах 4 та 5. Цьому сприяють як збільшення товщини шарів води при стисненні бульбашки, так і значно менша теплопровідність води порівняно з льодом (приблизно в 4 рази). Зменшення кількості льоду, який розтанув, пояснюється зменшенням площі поверхні теплообміну і, як наслідок, зменшенням загальної кількості теплоти, котра підводиться до міжфазної поверхні бульбашки.

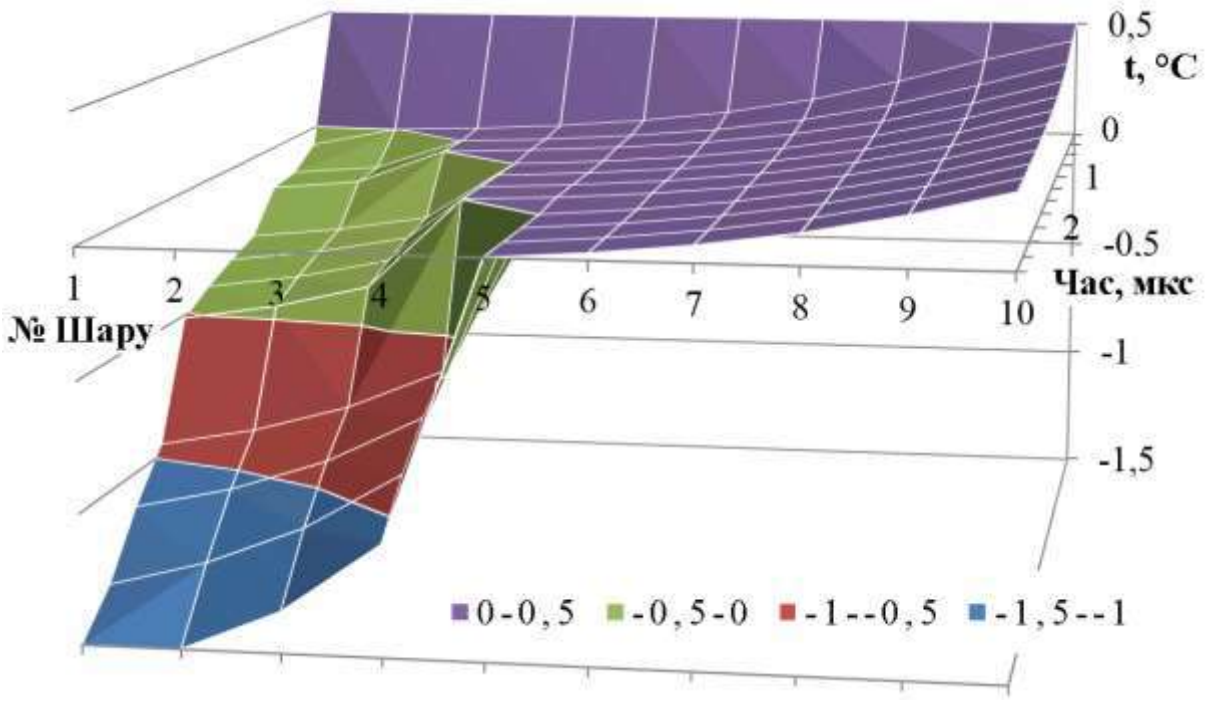


Рис. 3.3. Діаграма температурних полів у воді, що оточує «холодну» бульбашку, яка стискається на швидкості $\dot{R} = -10$ м/с

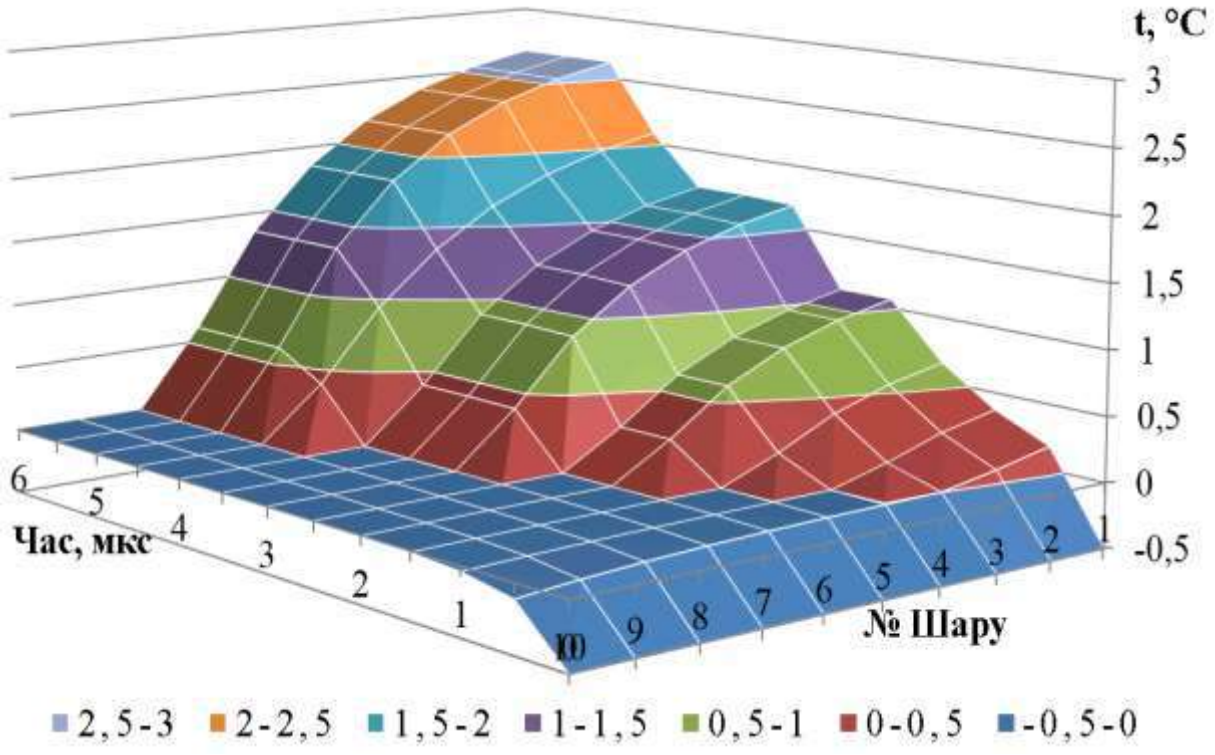


Рис. 3.4. Діаграма температурних полів у системі «вода-лід», що оточує нерухому «гарячу» бульбашку ($\dot{R} = 0$ м/с)

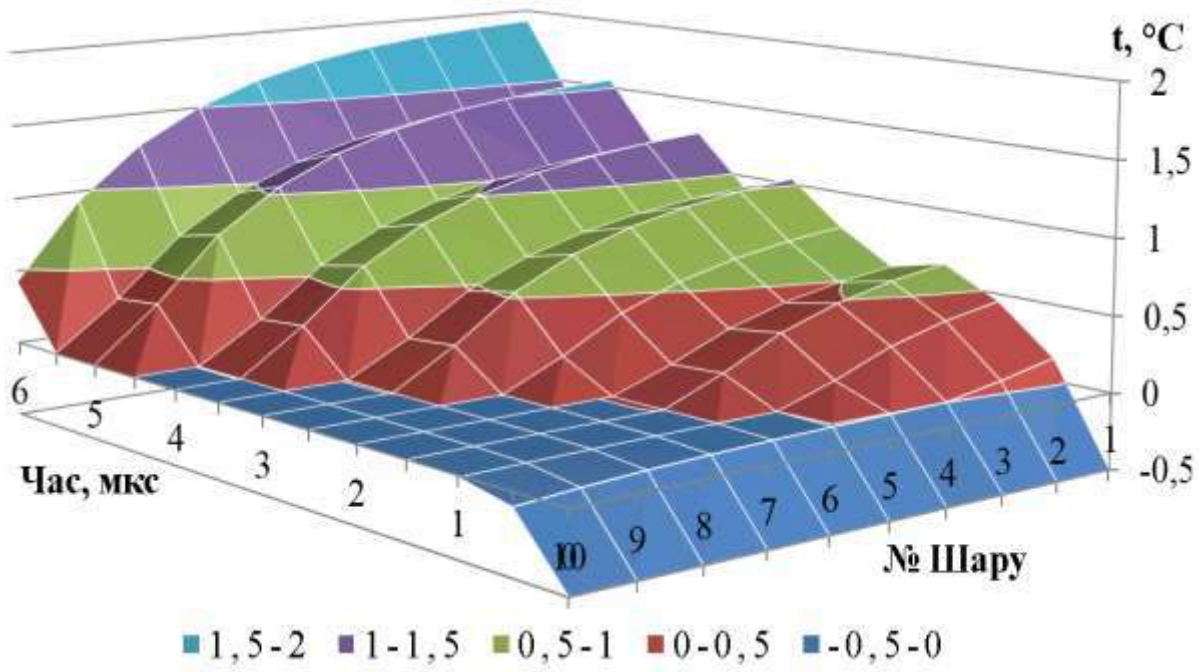


Рис. 3.5. Діаграма температурних полів у системі «вода–лід», що оточує «гарячу» бульбашку, яка розширяється зі швидкістю $\dot{R} = 10$ м/с

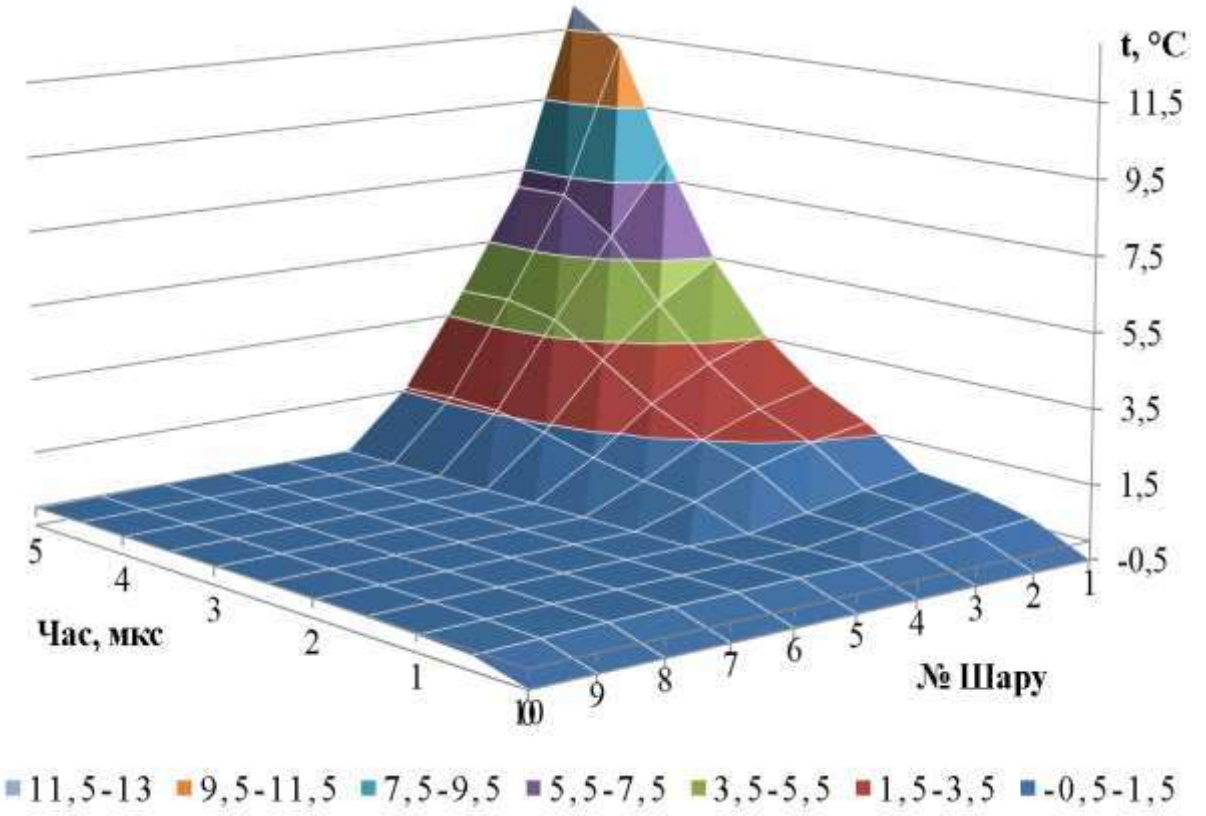


Рис. 3.6. Діаграма температурних полів у системі «вода–лід», що оточує «гарячу» бульбашку, яка стискається зі швидкістю $\dot{R} = -10$ м/с

Порівняння мас промерзлих шарів показує, що при розширенні бульбашки промерзання рідини та танення льоду відбувається скоріше ніж у нерухомій бульбашці приблизно у 1,6 рази. При стисканні бульбашки товщина льоду що утворився чи розтав приблизно в 1,7 рази менша порівняно з нерухомою стінкою бульбашки. Збільшення та зменшення інтенсивності фазових переходів пропорційні збільшенню та зменшенню теплового потока внаслідок зміни площі поверхні бульбашки.

Таким чином, за допомогою математичного моделювання отримано розподіл температурних полів у рідині в умовах фазоперехідних процесів та зміни розміру бульбашки (досліди 1 – 6). Виконані дослідження показують, що застосований метод скінченних елементів для математичної моделі нестаціонарної передачі теплоти в рідині, яка оточує осцилюючу газову бульбашку, коректно відображає теплофізичні процеси. Вона враховує зміну розміру бульбашки, теплообмінні процеси на її границі, зміну теплофізичних характеристик рідини та фазоперехідні процеси у рідині. Створену математичну модель можна використовувати для розрахунку гідратоутворення на міжфазній поверхні осцилюючої бульбашки.

3.2 Теоретичні дослідження резонансних явищ у газових бульбашках

Активні дослідження впливу бульбашок на звукові коливання проводилися для оптимізації роботи гідролокаторів. У існуючій літературі [3.10, 3.11] висвітлене питання згасання коливань з частотами від 4 до 150 кГц у морській воді на різних глибинах. Інший напрям досліджень був зумовлений необхідністю застосування кавітації [3.12]. Дослідження дегазації рідин кавітаційним способом здійснювалося починаючи з частоти 10 кГц та закінчуючи 1 МГц.

Для перевірки працездатності математичної моделі, яку викладено у другому розділі та можливості підсилення осциляцій з метою інтенсифікації тепло-масообмінних процесів на міжфазній поверхні застосовано спосіб підсилення амплітуди осциляцій бульбашок за допомогою штучно створених

звукових коливань. Висунуто гіпотезу, що у разі збігу власної частоти осциляцій бульбашки з частотою зовнішніх коливань повинно спостерігатися явище резонансу, внаслідок якого амплітуда коливань бульбашки збільшиться настільки, що стане доступна для реєстрації за допомогою швидкісної відеокамери [3.9].

Для дослідження впливу звукових коливань резонансної частоти на термодинамічні процеси, що відбуваються у парогазовому середовищі осцилюючої бульбашки були визначені такі завдання:

– доповнити математичну модель газової бульбашки рівнянням, яке описує зміну тиску в рідині внаслідок роботи зовнішнього джерела гармонічних коливань;

– виконати розрахунки перехідних термодинамічних процесів усередині осцилюючих газових бульбашок різних розмірів в умовах акустичного впливу на рідину та з'ясувати резонансні частоти для бульбашок різного розміру;

– виконати натурні експерименти для підтвердження розрахованих резонансних частот і спостереження явища резонансу бульбашок.

Теоретичні дослідження. Для отримання розрахункових даних щодо впливу акустичних коливань на термобаричні характеристики газопарової бульбашки застосовано математичну модель, яку розглянуто у підрозділах 2.1–2.4 та доповнено рівнянням, яке писує зовнішнє джерело гармонічних коливань тиску

$$P_{\infty} = P_0 + A\sin\left(\frac{2\pi}{\Pi}\cdot\tau\right), \qquad (3.1)$$

де P_{∞} – тиск у рідині, Па; P_0 – середній тиск у рідині, Па; А – амплітуда коливань звукового тиску, Па; П – період гармонічних коливань джерела, с.

Математичну модель підрозділів 2.1–2.4 разом з рівнянням (3.1) можна розв'язувати за допомогою цифрових методів. За запропонованою математичною моделлю було виконано розрахунки осциляцій бульбашок повітря різного розміру у воді. Для відповідності експериментальним даним

(підрозділу 3.3) температура води прийнята 2 °С, тиск атмосферний, амплітуда тиску звукових коливань прийнята 5 кПа. Результати математичного моделювання параметрів бульбашок різного розміру в умовах резонансного впливу звукових коливань показані на рис. 3.7–3.14.

Рис. 3.7. показує, що кожному розміру бульбашки відповідає своя резонансна частота, яка також залежить від термодинамічних параметрів газопарової суміші всередині бульбашки та навколишніх шарів рідини. Для заданих нами умов резонансну частоту бульбашок можна визначити за апроксимаційною формулою, Гц,

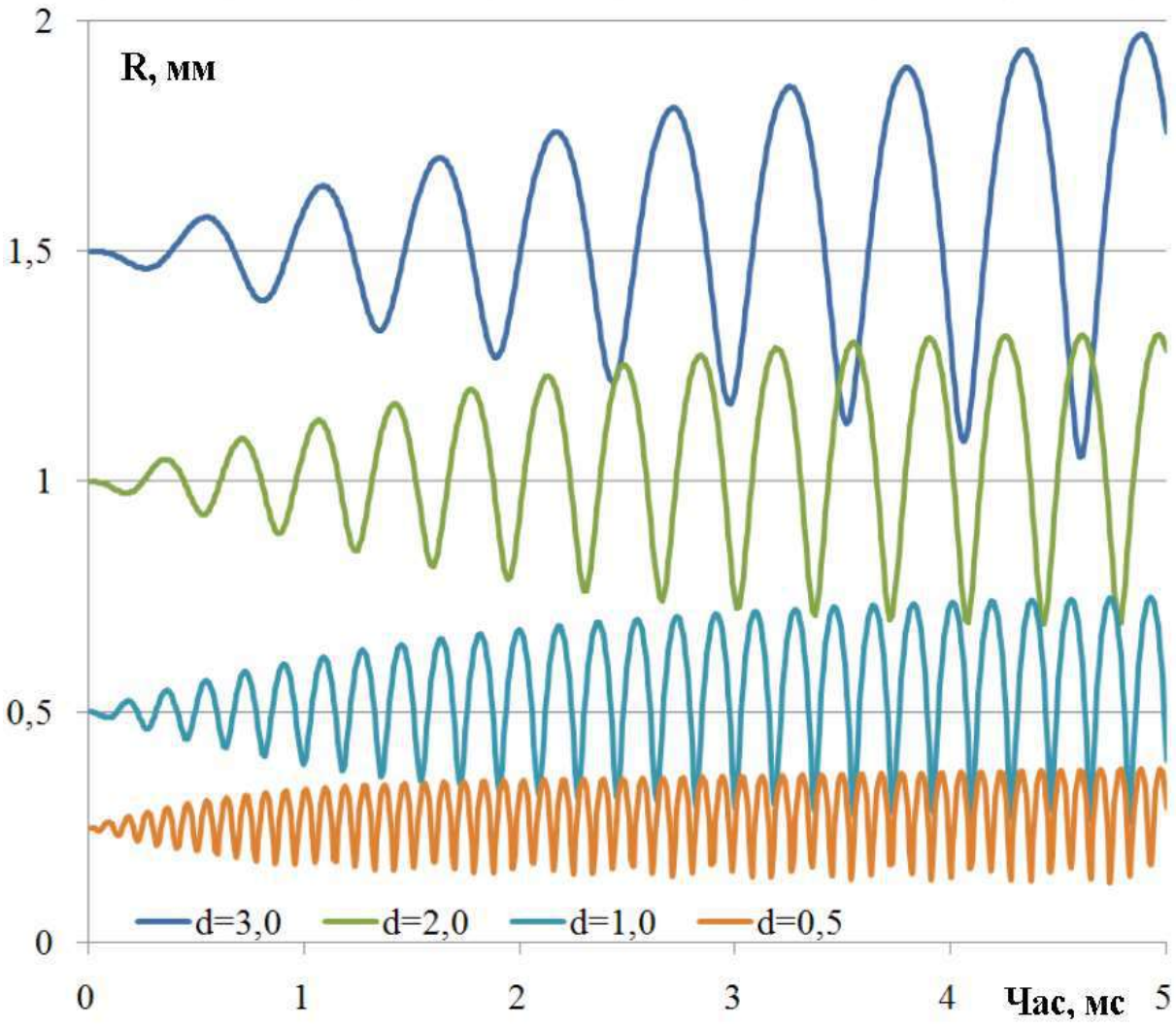


Рис. 3.7. Зміна радіуса бульбашок (R, мм) різних розмірів (d, мм) в умовах резонансу

$$f_R = \frac{5,465}{d}, \tag{3.2}$$

де d – діаметр бульбашки, м.

Після входження бульбашки в резонанс амплітуда її коливань стабілізується на рівні 30–50 % від її радіуса. Це відбувається внаслідок вирівнювання енергетичного балансу: кількість підведеної енергії звукових коливань дорівнює втратам енергії на тертя у воді, тепло- та масообмін біля поверхні бульбашки.

У роботі [3.13] наведено формулу для розрахунку резонансної частоти бульбашок газу в рідині, яка широко застосовується у пізніших роботах різних авторів, Гц,

$$f_O = \frac{\sqrt{3\gamma P_O}}{R\sqrt{\rho_O}}. \tag{3.3}$$

де R – радіус бульбашки, м; γ – показник адіабати газу; P_O – тиск у бульбашці у стані рівноваги, Па; ρ_O – густина рідини, кг/м^3. Ця формула виведена за умов адіабатного режиму газу, відсутності масообміну та фазоперехідних процесів у бульбашці, нев'язкої рідини й нехтуванням силами поверхневого натягу.

Для порівняння виконаємо розрахунок резонансної частоти для бульбашки повітря у воді в умовах атмосферного тиску. В інтервалі температур від 0 °С до +50 °С показник адіабати повітря γ=1,4, тиск газу в стані рівноваги 101325 Па, радіус бульбашки 0,001 м, густина води приблизно 1000 кг/м^3. Згідно з формулою (3.3) резонансна частота для таких бульбашок, Гц,

$$f_O = \frac{\sqrt{3\gamma P_O}}{R\sqrt{\rho_O}} = \frac{\sqrt{3 \cdot 1,4 \cdot 101325}}{0,001\sqrt{1000}} = 20629.$$

За формулою (3.2) отримаємо резонансну частоту 2733 Гц, що майже у 8 разів менше. Наведені нижче дані натурного експерименту свідчать, що формула (3.2) дає точніші результати.

Аналіз швидкості руху стінки бульбашки, рис. 3.8, показує, що вона може перевищувати 6 м/с. Це приблизно у тисячу разів більше, аніж швидкість стінки

під час згасаючих осциляцій бульбашки. Більші швидкості спостерігаються лише у кавітаційних бульбашок у період максимального стиснення.

Одночасно, але у протифазі до руху стінок бульбашки, відбувається зміна її внутрішнього тиску, рис. 3.9. Розрахунки показують, що у півперіодах стиснення внутрішній тиск бульбашки може перевищувати тиск навколишнього середовища втричі. У півперіодах розширення тиск газопарового середовища бульбашки знижується порівняно з тиском навколишнього середовища більш ніж удвічі. Такі коливання тиску створюють передумови для інтенсифікації тепло- та масообміну біля поверхні бульбашки.

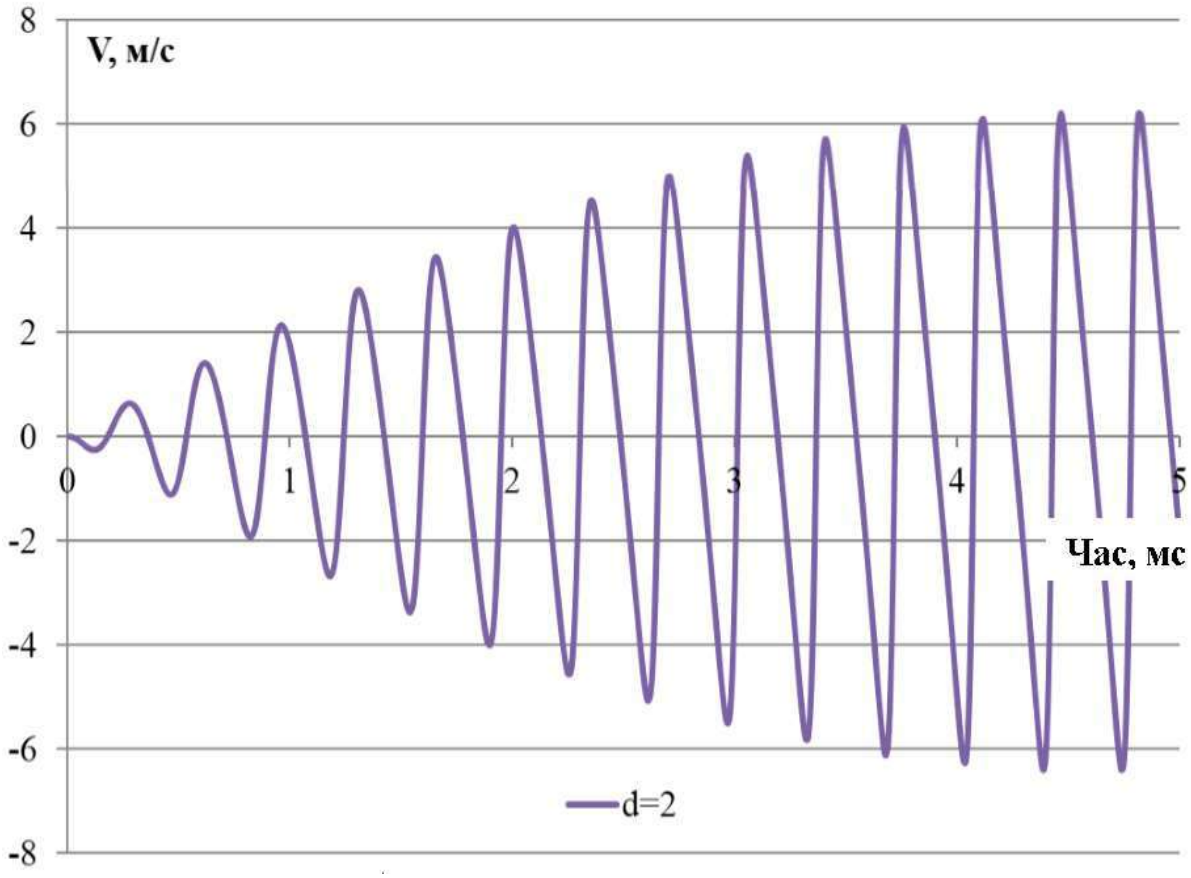


Рис. 3.8. Швидкість зміни радіуса бульбашки (діаметр 2 мм)

На рис. 3.10 показано температурний режим газопарового середовища резонуючої бульбашки. Рис. 3.10. ілюструє, наскільки сильно резонансні коливання впливають на температуру газопарового середовища бульбашки.

Відносно початкового значення коливання температури відбуваються в межах від 13 °С до -7 °С.

Коливання температури на поверхні бульбашки показані на рис. 3.11. Незважаючи на синхронний характер з коливанням температури газу в бульбашці, температурний режим поверхні води суттєво різниться: відносно початкового значення температура підвищується на 7,4 °С, а знижується лише на 1°С.

Рис. 3.12. показує, що, незважаючи на значну амплітуду, коливання температури рідини практично згасають досягаючи 7-го шару (приблизно 7 мкм від поверхні). Очевидно, причиною цього є висока частота коливань.

Для аналізу впливу температури газового середовища на амплітуду та резонансну частоту коливань було виконано ряд розрахунків, результати яких наведено на рис. 3.13. При різних температурах частота «вхідних» коливань генератора задавалася незмінною. Відсутність гармонік при зміні температури вказує на незалежність резонансної частоти від температури бульбашки. Результати розрахунку показують зменшення амплітуди коливань при підвищенні температури її газового середовища. Причиною цього є інтенсифікація тепло- та масообмінних процесів біля поверхні бульбашки внаслідок чого вона інтенсивніше втрачає енергію в навколишнє середовища.

Для розуміння процесів, що відбуваються в осцилюючій бульбашці важливо проаналізувати їх хронологічний порядок, рис. 3.14. Із цією метою простежимо розгортання різних процесів у часі, який поділимо на п’ять стадій.

Стадія 1. Триває близько 41 % періоду. Починається з максимального розміру бульбашки і мінімального тиску в ній. Температури газу (ізобутан) і води приблизно рівні між собою, тому теплообмін практично відсутній. Усередині бульбашки сконденсованого газу вже практично немає. За рахунок низького тиску в бульбашці гідратна кірка на міжфазній поверхні повільно дисоціює. Низький тиск газу ініціює процес стискання бульбашки, починається поступове

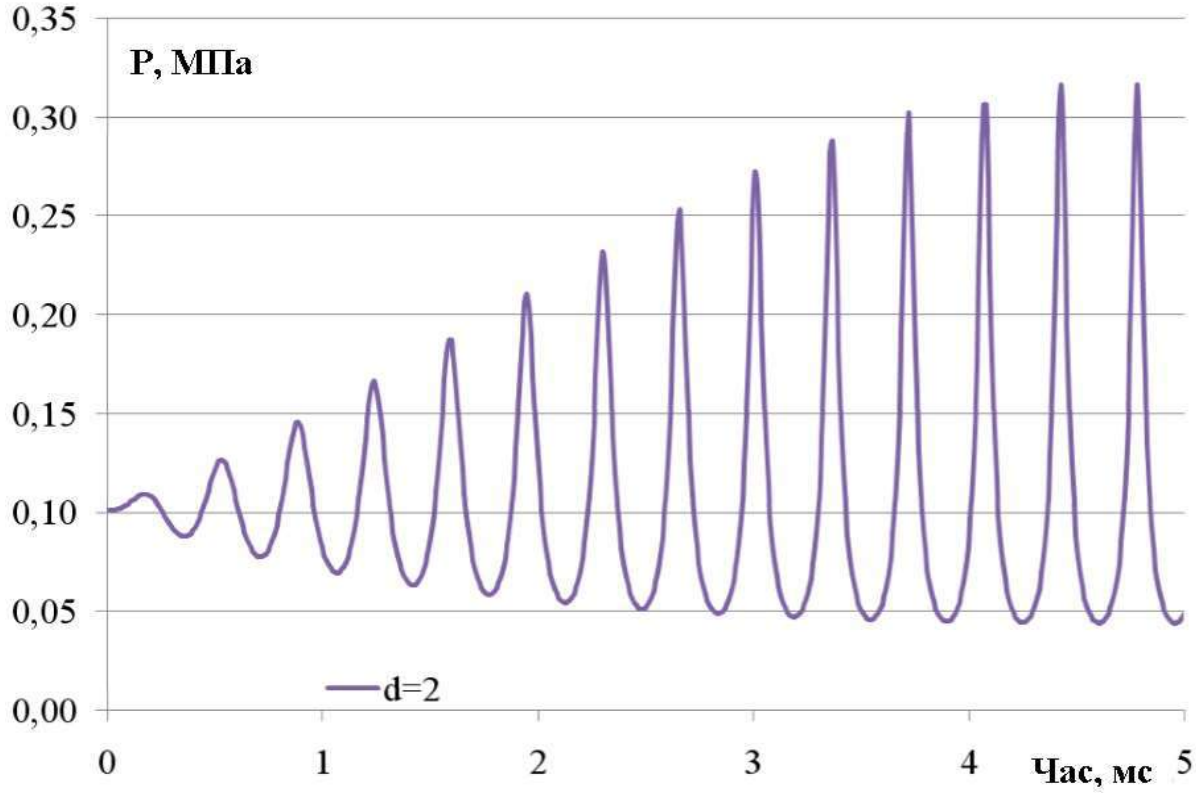


Рис. 3.9. Графік тиску газу в резонуючій бульбашці діаметром 2 мм

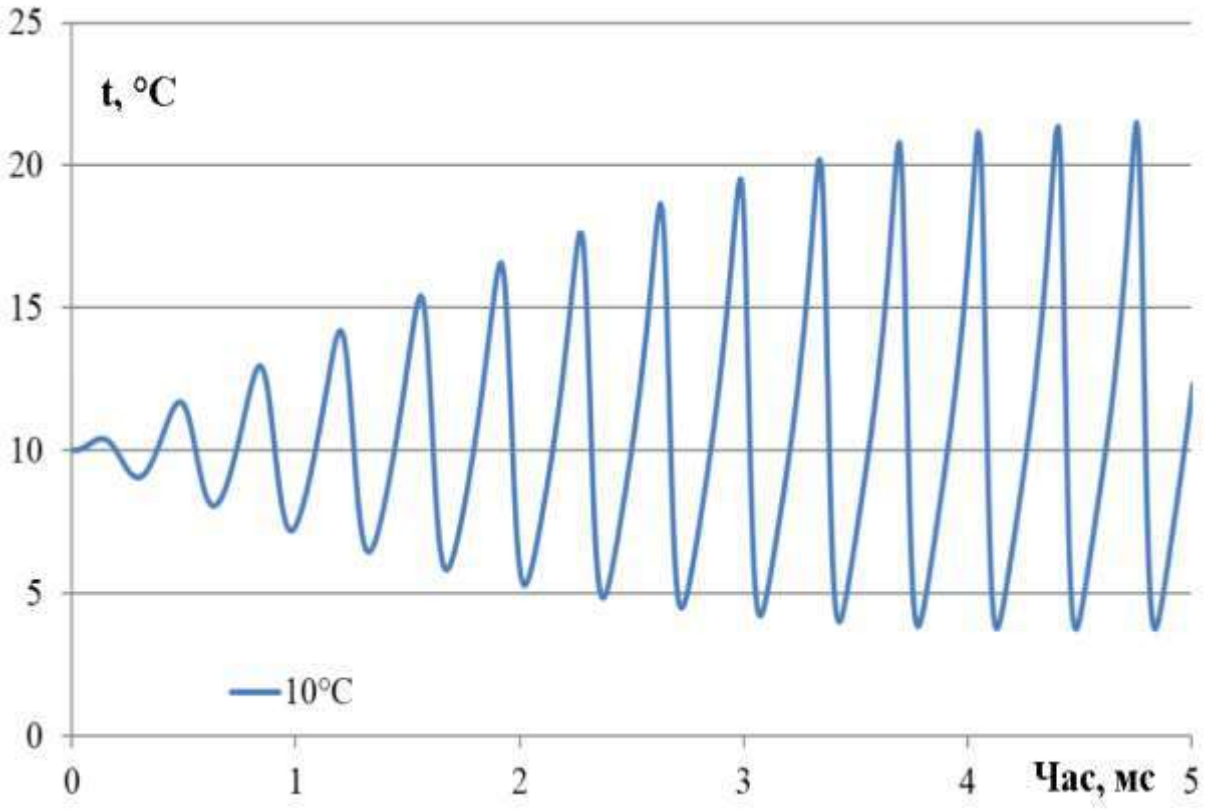


Рис. 3.10. Графік температури газу в резонуючій бульбашці

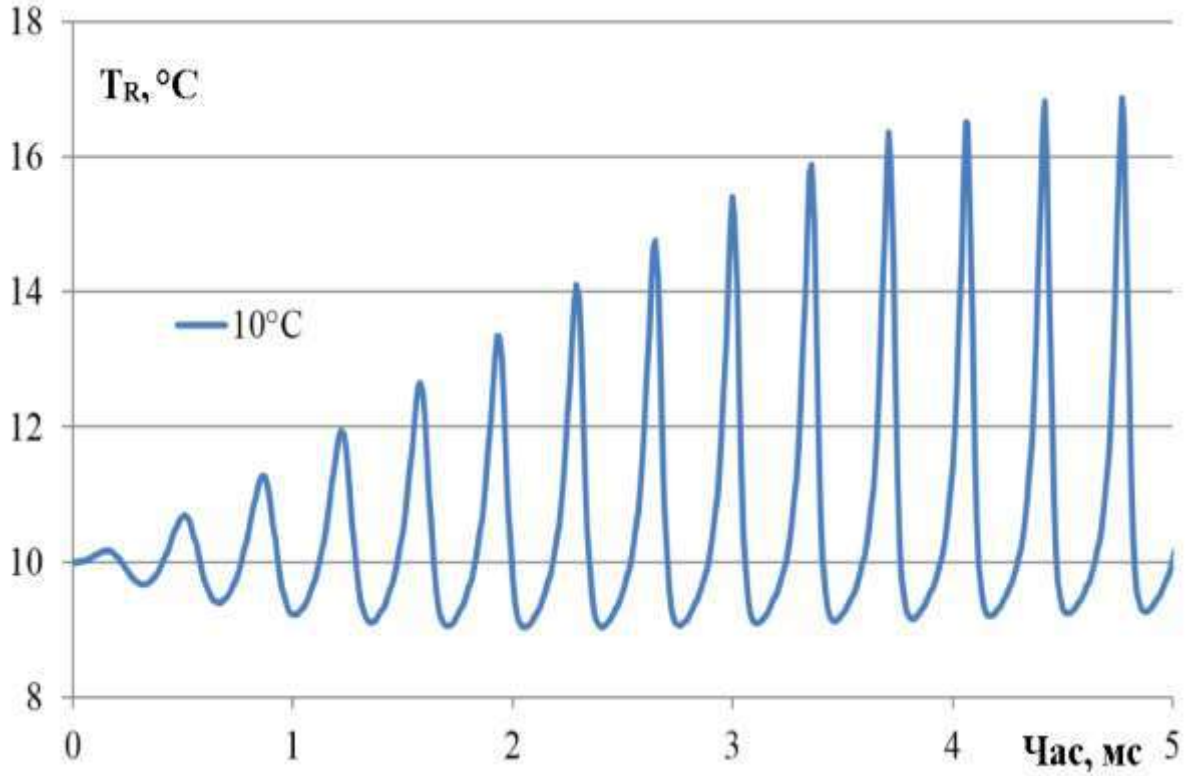


Рис. 3.11. Температура поверхні резонуючої бульбашки у воді

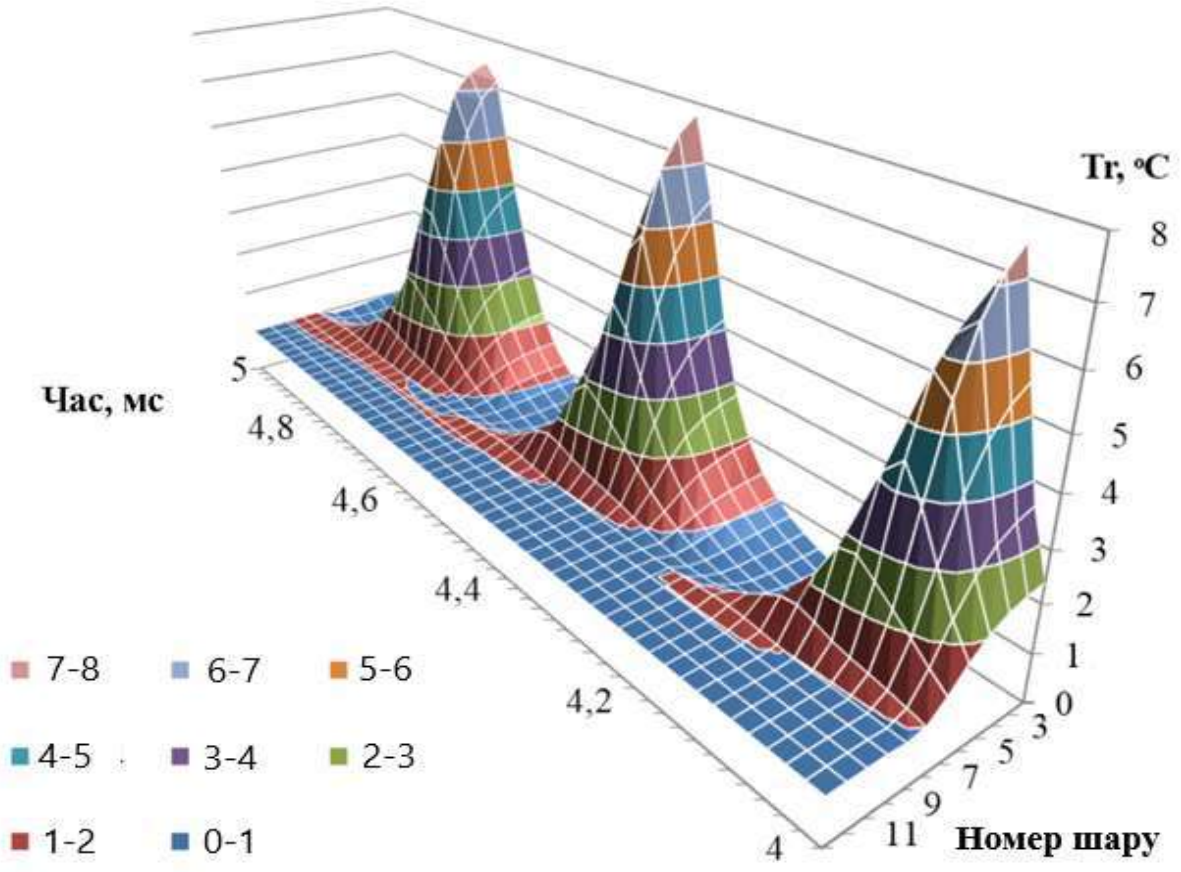


Рис. 3.12. Температура шарів води навколо резонуючої газової бульбашки

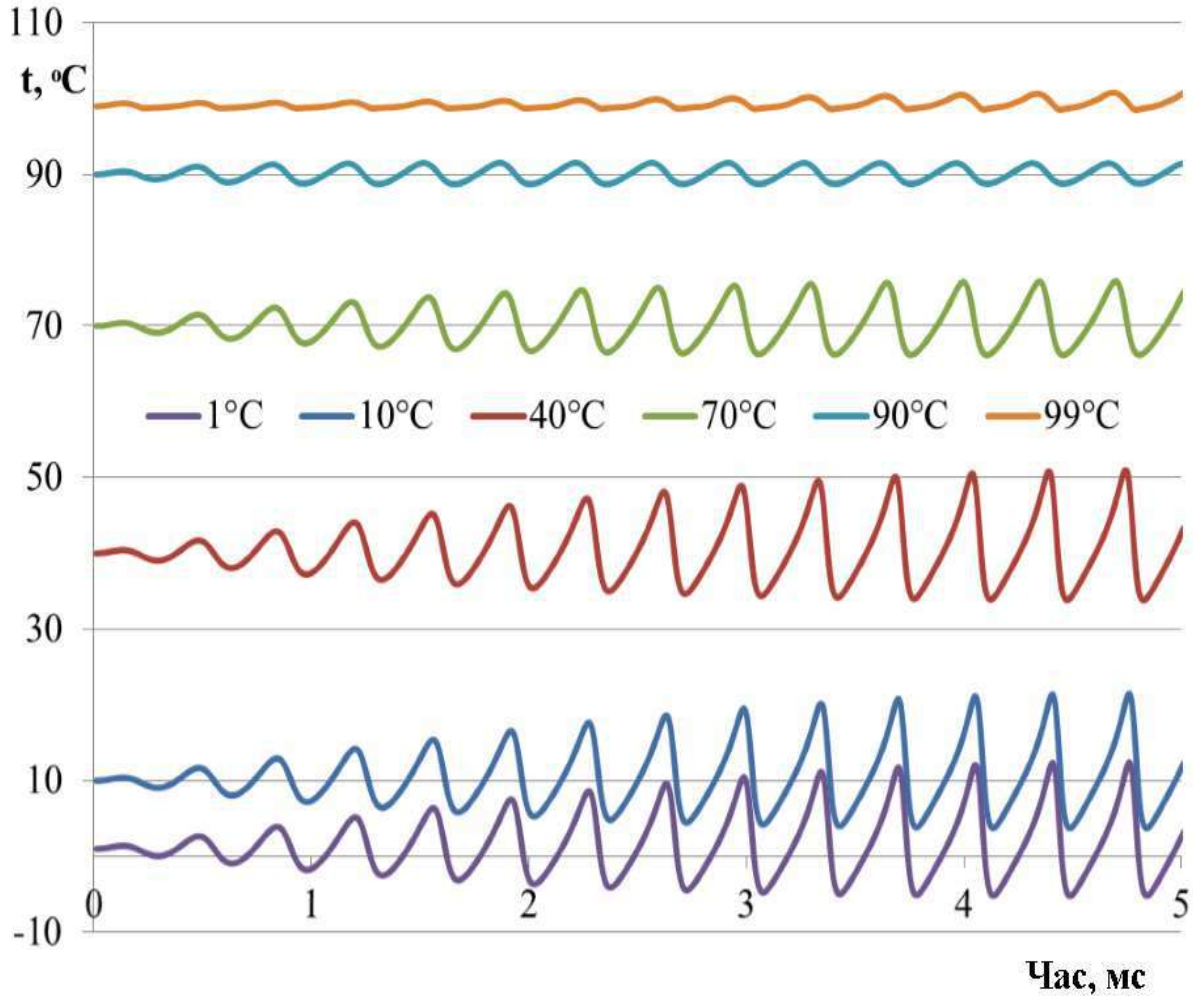


Рис. 3.13. Вплив температури рідини на амплітуду резонансних коливань температури газового середовища бульбашки

зростання тиску. Стадія 1 завершується максимальною температурою газового середовища. Відбувається інтенсивне підвищення температури міжфазної поверхні, яке сприяє інтенсифікації процесу надходження газу в бульбашку внаслідок дисоціації газогідрату.

Стадія 2. Триває близько 6 % періоду. Тиск усередині бульбашки зростастає до максимального, а діаметр бульбашки зменшується до мінімального. Починає різко зростати інтенсивність скраплення газу в газовій фазі бульбашки. Інтенсифікація тепломасообмінних процесів біля міжфазної поверхні призводить до зменшення температурного напору між газвим

середовищем і міжфазною поверхнею. Температура міжфазної поверхні досягає максимуму. У кінці стадії 2 інтенсивність дисоціації ГГ кірки на міжфазній поверхні досягає максимуму.

Стадія 3. Триває близько 8 % періоду. Бульбашка починає розширюватися, тиск і температура газового середовища інтенсивно зменшуються. Процес скраплення газу досягає максимуму. Дисоціація газогідратної кірки завершується і газ в бульбашку перестає надходити.

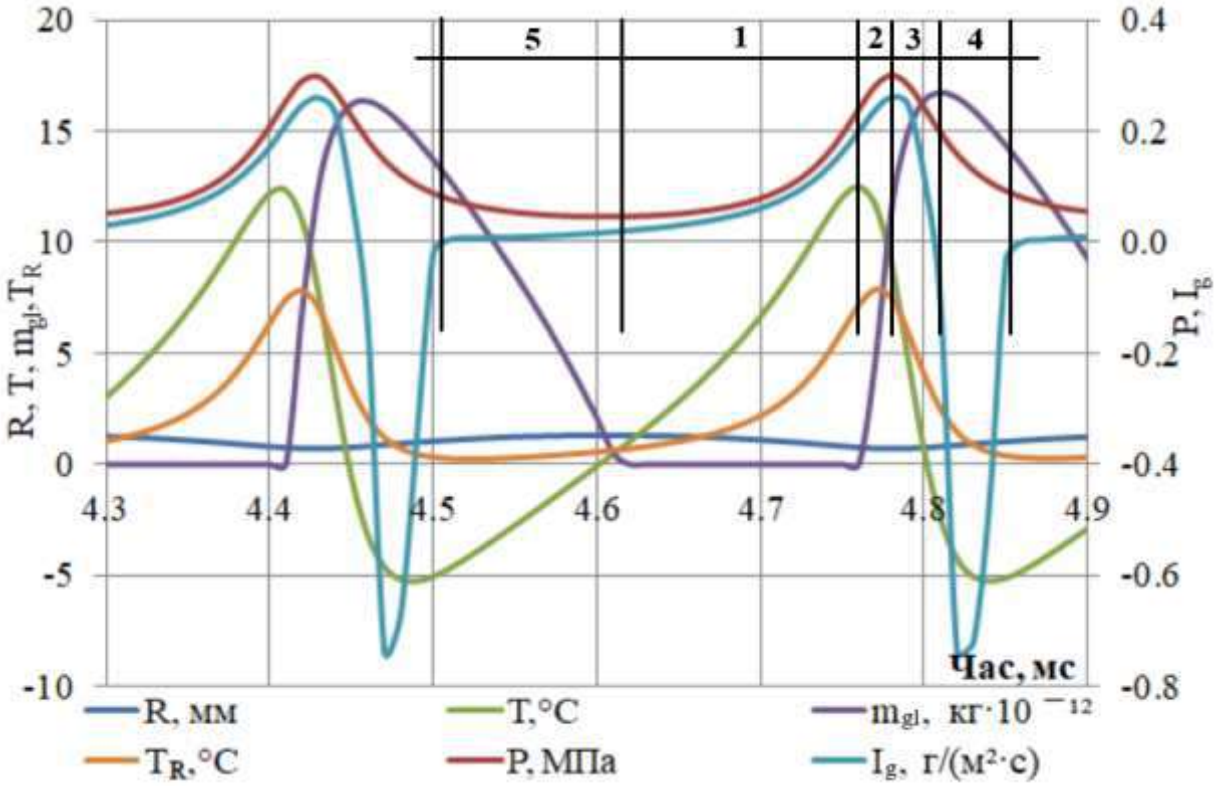


Рис. 3.14. Хронологія теплофізичних процесів резонуючої бульбашки ізобутану

Стадія 4. Триває близько 13 % періоду. Розміри бульбашки збільшуються а тиск газового середовища зменшується. Температура газовго середовища у кінці стадії досягає мінімуму. Починається випаровування скрапленого газу. Унаслідок низької температури на поверхні бульбашки та достатнього тиску відбувається процес інтенсивного гідратоутворення на міжфазній поверхні.

Стадія 5. Триває близько 32 % періоду. Відбувається відносно повільне розширення бульбашки до максимального розміру, а тиск газу зменшується до мінімального значення. Маючи вищу температуру міжфазна поверхня починає нагрівати газ в бульбашці. Скраплений газ повністю випаровується. Виділення газу з гідратної кірки практично не відбувається. П'ята стадія закінчується, коли бульбашка досягає максимальних розмірів. Після цього весь цикл термодинамічних процесів повторюється.

Підтвердження теоретичних розрахунків потребує виконання експериментальних досліджень.

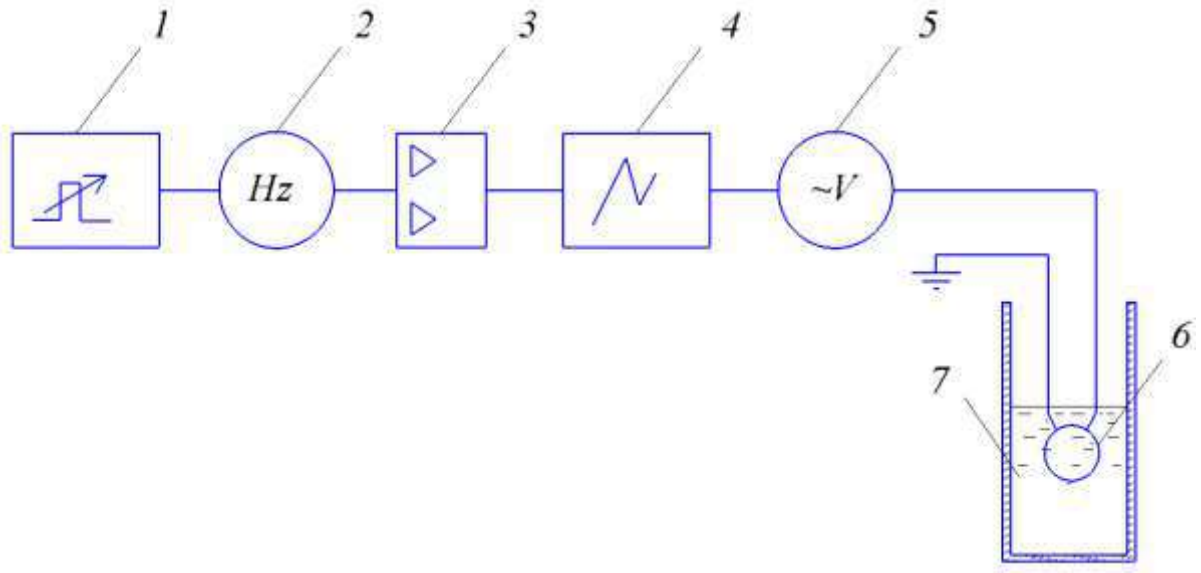
3.3. Експериментальна перевірка осциляції бульбашок у режимі резонансу

Для натурних досліджень резонансних процесів у бульбашках була зібрана дослідна установка, схему і загальний вигляд якої показано на рис.3.15а та 3.15б. Гармонічні коливання у воді створювалися за допомогою п'єзокерамічного резонатора діаметром 27 мм. Живлення резонатора здійснювалося від мультивібратора змінної частоти з 2-тактним підсилюючим вихідним каскадом. У цілому мультивібратор перекриває частотний діапазон від 280 Гц до 500 кГц. У дослідах частота вихідного сигналу визначалася за допомогою електронного частотоміра Ф5311, а форма – осцилографом Н313.

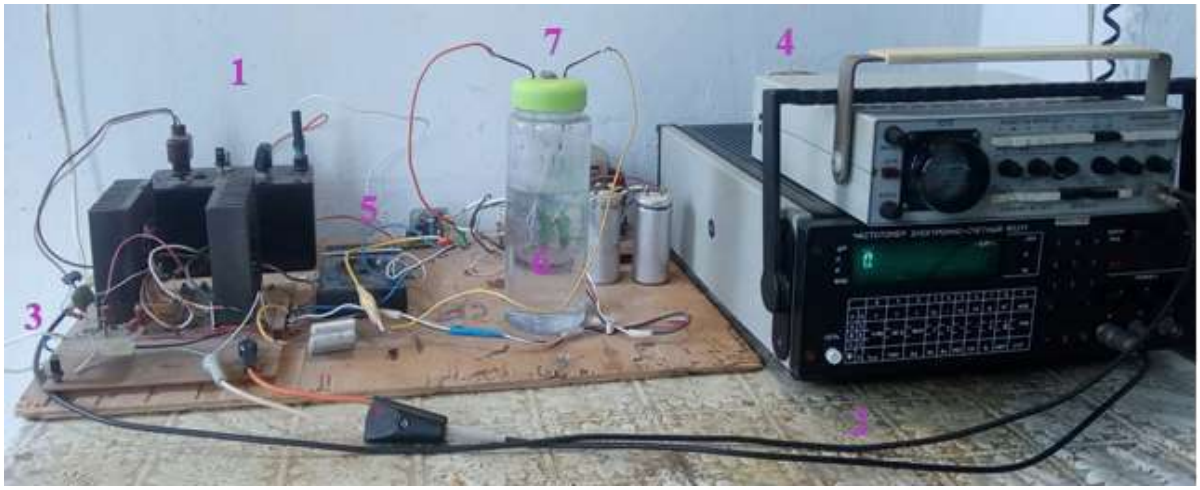
За експериментальними даними [3.14], в частотному діапазоні 2÷5 кГц підведена до випромінювача потужність становила приблизно 0,6 Вт. З урахуванням площі поверхні резонатора його питома потужність становить 1047 Вт/м^2, що відповідає звуковому тиску у воді Р=5,404 кПа (рис. 3.16). Такий звуковий тиск рівносильний гучності звуку 168,6 дБ. На частотах вище 100 кГц спостерігається «завал» характеристики резонатора, причиною якого є робота системи захисту випромінювача від руйнування.

Для отримання бульбашок різних розмірів вода в ємності струшувалася. У разі наявності у воді бульбашок резонансного розміру (згідно з формулою (3.2))

вони починають коливатися, і загальна амплітуда звуку зростає у десять разів. Фрагмент запису звукової доріжки під час входження бульбашки у резонанс показано на рис. 3.17. Порівняно з розрахунковими даними час входження у резонанс реальної бульбашки у 4–5 разів більший. На нашу думку це пояснюється витратами енергії на утворення мультибульбашкової структури.



а



б

Рис. 3.15. Схема (а) та загальний вигляд (б) установки для дослідження бульбашок у резонансному акустичному полі: 1 – задаючий мультивібратор; 2 – частотомір; 3 – двотактний підсилювач; 4 – осцилограф; 5 – вольтметр; 6 – п’єзокерамічний резонатор; 7 – рідина

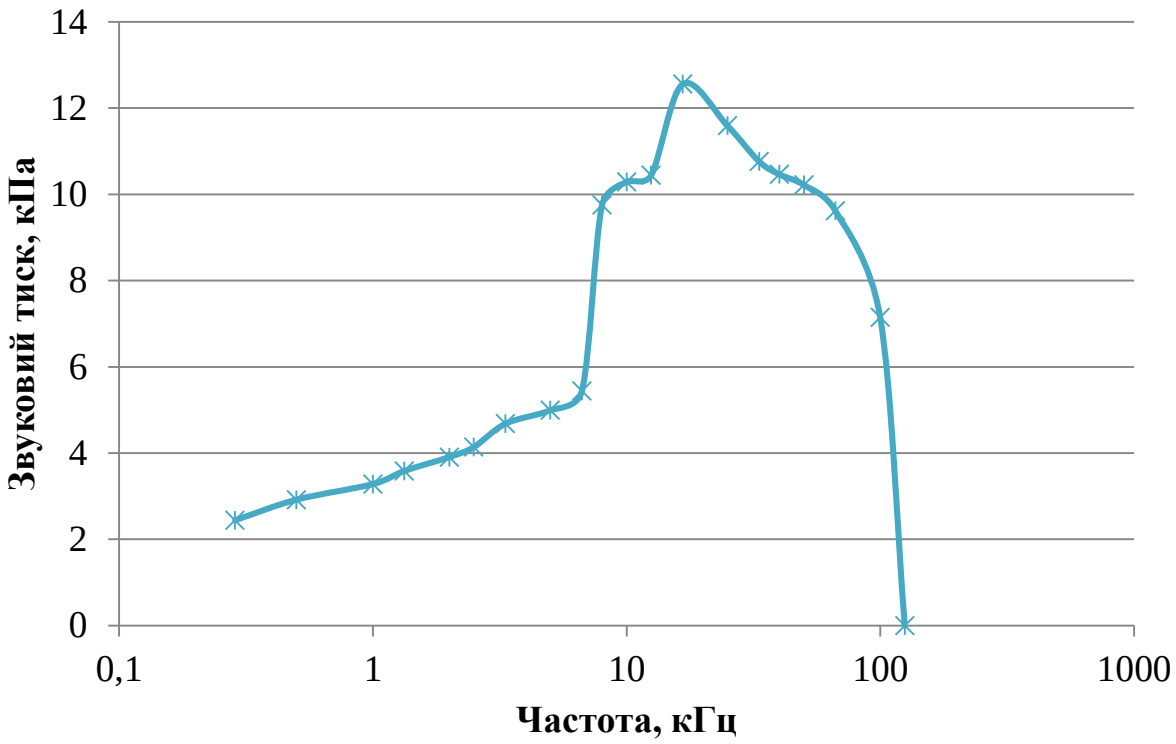


Рис. 3.16. Звуковий тиск, який створює п’єзокерамічний резонатор у воді

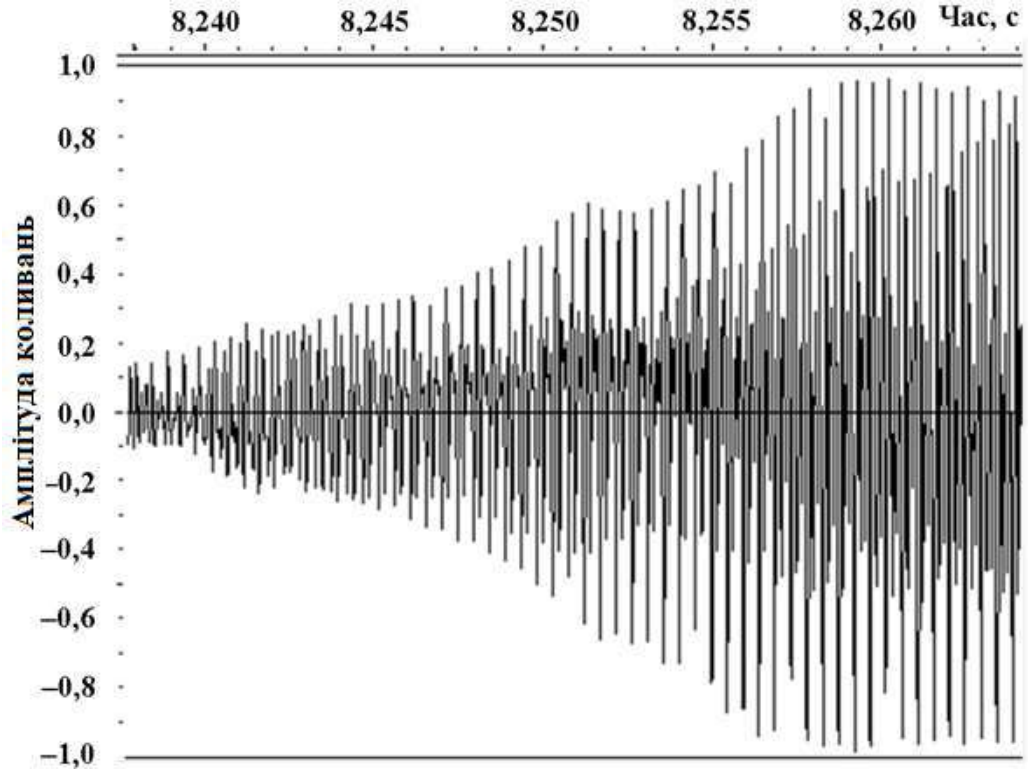


Рис. 3.17. Фрагмент запису звукової доріжки під час входження бульбашки у резонанс

Мультибульбашки (рис. 3.18) починають утворюватися на частоті, вищій за 2 кГц, і перестають утворюватися на частотах, вищих від 3 кГц. Максимум активності спостерігається на частоті 2,5 кГц, що відповідає діаметру бульбашок 2,3 мм. При досягненні максимального розміру мультибульбашка може ділитися на менші (рис. 3.18), може вибухнути з утворенням хмарки бульбашок з діаметром близько 0,1 мм або може стати джерелом таких бульбашок, які постійно «відриваються» від великої і починають «самостійне» існування у рідині. Оцінка площі міжфазної поверхні за розмірами бульбашок показує її збільшення приблизно у 40 разів.

Рис. 3.18. Поділ великої мультибульбашки на дві меншого розміру (зліва направо кадри відеозйомки)

Додавання у воду ПАР одразу розширює діапазон утворення мультибульбашок. Вони починають з’являтися вже на частоті 830 Гц і закінчують утворюватися на частотах, вищих ніж 5 кГц. На частоті 2,5 кГц спостерігається найбільш активне утворення мультибульбашок. При застосуванні ПАР розміри маленьких бульбашок зменшуються до 0,07 мм, а їх кількість у великій значно зростає. На кадрах відеозйомки видно «вибух» такої мультибульбашки з утворенням хмари бульбашок , рис. 3.19. Оцінка зміни площі міжфазної поверхні показує її зростання приблизно у 60 разів.

Рис. 3.19. Вибух мультибульбашки
(зліва направо кадри відеозйомки)

У цілому, експериментальні дослідження підтвердили коректність роботи математичної моделі та довели можливість інтенсифікації осциляцій бульбашки шляхом уведення в рідину звукових коливань на резонансних частостотах бульбашки. Крім цього, вперше отримано перспективну структуру – «мультибульбашку» з площею міжфазної поверхні, яка у десятки разів перевищує площу вихідної бульбашки. Також вдалося спостерігати процес насичення рідини великою кількість бульбашок діаметром менше 0,07 мм.

3.4. Висновки до розділу 3

1. Для аналізу коректності математичного моделювання перехідних процесів у рідині виконано ряд оціночних розрахунків (дослідів). Їх суть полягала у перевірці відтворення математичною моделлю різних фазовоперехідних процесів у рідині, яка оточує осцилюючу газову бульбашку: нагрівання і охолодження разом зі стискуванням та розширенням. Для кожного досліду побудовано діаграму температурних полів у речовині, що оточує газопарову бульбашку. Аналіз отриманих результатів показав, що вони є прогнозованими і повністю відповідають фізичним уявленням про перебіг теплообмінних та фазовоперехідних процесів у рідині.

2. У результаті математичного моделювання передбачена можливість резонансу в газових бульбашках різного розміру. Визначено резонансні частоти

й термодинамічні параметри газової бульбашки в умовах резонансу. Установлено хронологічну послідовність тепло-масообмінних та фазовоперехідних процесів та отримано їх кількісні показники. Результати математичного моделювання показали, що температура газового середовища бульбашки не впливає на її резонансну частоту, проте має значний вплив на амплітуду осциляцій і дифузійні процеси. При зниженні температури рідини спостерігається підвиження амплітуди коливань бульбашки.

3. Експериментально доведено існування резонансу бульбашок на розрахункових частотах. Натурні спостереження показали, що резонансні коливання бульбашок супроводжуються утворенням, ростом та руйнуванням мультибульбашок, внутрішній простір яких щільно заповнено бульбашками з розміром менше 0,1 мм. Це дозволяє збільшити площу міжфазної поверхні бульбашки приблизно у 40 разів. Тривала дія звукових хвиль на резонансних частотах призводить до утворення в об’ємі рідини великої кількості бульбашок розміром, меншим ніж 0,1 мм.

4. Натурні експерименти показали, що застосування ПАР у чотири рази розширює частотний діапазон утворення мультибульбашок та збільшує кількість малих бульбашок (діаметром менше 0,07 мм) усередині великої. Це дає можливість збільшити площу міжфазної поверхні приблизно у 60 разів.

У рамках робіт [3.1, 3.3, 3.9, 3.14] автором наведено результати дослідження тепломасообмінних та фазовоперехідних процесів в осцилюючій газовій бульбашці. Також показано зміни теплофізичних параметрів для газових бульбашок в резонансному режимі, описано ефект утворення мультибульбашок.

Список використаних джерел до розділу 3

3.1. Pavlenko A. A study of phase transition processes features in liquid-gas systems/ A. Pavlenko, B. Kutnyi, N. Abdullah // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – №4/5 (88). – P. 43–50.

3.2. Кушнір С.В. Барботажні хімічні ефекти: їх види, механізми виникнення та

геохімічні прояви / С.В. Кушнір, М.В. Кость, Р.П. Козак // Вода і водоочисні технології. Наково-технічні вісті. – 2016. – № 3 (20). – С. 30 – 47.

3.3. Кутний Б. А. Математичне моделювання фазовоперехідних процесів у газо-рідинних системах / Б. А. Кутний, А. М. Павленко // Енергетика: економіка, технології, екологія : науковий журнал. – 2018. – № 4. – С. 105–114.

3.4. Ермолаева Г. А. Технология и оборудование производства пива и безалкогольных напитков: Учеб. для нач. проф. образования / Г.А. Ермолаева, Р.А. Колчева. – М.: ИРПО; Академия, 2000. – 416 с.

3.5. Мосин О.В. Физико-химические основы опреснения морской воды / О.В. Мосин // Сознание и физическая реальность. – 2012. – № 1. – С. 19 – 30.

3.6. Семенов М. Е. Синтез гидратов газов в лабораторных условиях / М. Е. Семенов, Е. Ю. Шиц // Технические науки – от теории к практике: сб. ст. по матер. XVII Междунар. науч.-практ. конф. Ч. II. – Новосибирск: СибАК, 2013. – С. 55 – 61.

3.7. Okutani K. Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using methane and sodium alkyl sulfates / K. Okutani, Y. Kuwabara, Y. Mori // Chemical Engineering Science. – 2008. – V.63. – P. 183 – 194.

3.8. Релаксационный ЯМР-анализ фазовых превращений воды в дисперсной системе вода/гидрат фреона -12/углеводород при диссоциации гидрата / В. П. Мельников, Jl. С. Поденко, А. Н. Нестеров, А. М. Решетников // Доклады Академии наук. – 2010. – Т.433, № 1. – С. 59 – 61.

3.9. Pavlenko A. Research into resonance phenomena in gas-vapor bubbles / A. Pavlenko, B. Kutnyi, T. Kugaevska // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – №1/5 (91). – P. 39–47.

3.10. Исследования рассеяния и затухання звука, акустической нелинейности и кавитационной прочности морской воды в приповерхностном слое моря / В.А. Буланов, И.В. Корсков, П.Н. Попов, А.В. Стороженко; Тихоокеанский океанологический институт // Подводные исследования и робототехника. – 2016.

– № 2 (22). – С. 56 – 66.

3.11. Кобелев Ю.А. К теории многократного рассеяния звуковых волн на сферических частицах в жидких и упругих средах / Ю.А. Кобелев // Акуст. журнал. – 2011. – Т. 57, № 4. – С. 443 – 449.

3.12. Выявление оптимальных режимов и условий ультразвукового воздействия для распыления вязких жидкостей / В.Н. Хмелев, А.В. Шалунов, Р.Н. Голых, А.В. Шалунова; // Техническая акустика. – 2011. – № 10. – С. 105 – 110.

3.13. Заболотская Е.А. Излучение гармоник и комбинационных частот воздушными пузырьками / Е.А. Заболотская, С.И. Солуян / Акуст. журнал. − 1972. – Т.18, № 3. – С. 472 − 474.

3.14. Pavlenko A. The phenomenon of resonance in gas-steam bubbles / A. Pavlenko, B. Kutnyi, N. Abdullah // Journal of New Technologies in Environmental Science. 2017. –№2/1. – P.52–60. (ISSN 2544-7017 www.jntes.tu.kielce.pl Kielce University of Technology) http://www.jntes.tu.kielce.pl/wp-content/uploads/2018/04/2.2.pdf

РОЗДІЛ 4
ОСОБЛИВОСТІ МАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ГІДРАТОУТВОРЕННІ

Для кількісної оцінки інтенсивності масообмінні процеси в області гідратоутворення потрібно з чимось порівняти. У якості «еталону» для такого порівняння можна застосувати дифузійні процеси на межі газ-вода, які відбуваються на тій-же дослідній установці за схожих з гідратоутворенням термобаричних умов. Перша серія дослідів проводилася для визначення «еталонної» інтенсивності дифузії газу у воду при початковому тиску рівному тиску в умовах гідратоутворення та температурі рідини, яка на декілька градусів перевищує необхідну для гідратоутворення. У наступних серіях експериментів досліджувався вплив різноманітних диспергуючих пристроїв («повільних» та «швидкісних» мішалок) і концентрації ПАР на інтенсивність масообміну в умовах гідратоутворення [4.1-4.3].

4.1. Експериментальне дослідження динаміки дифузійних процесів на межі поділу фаз

Для порівняння інтенсивності масообмінних процесів у дифузійному режимі та в режимі гідратоутворення перша серія дослідів виконувалася за межами зони гідратоутворення. Зокрема, досліди проводилися при температурах газу, які близькі до зони гідратоутворення, але перевищують їх на декілька градусів.

Схема дослідної установки. Для проведення експериментальних досліджень була розроблена дослідна установка, схему якої показано на рис. 4.1. Її загальний вигляд зображено на фотографії, рис. 4.2. На рис. 4.3 показано кришку реактора з установленим електронним датчиком температури.

Зібрана установка дозволила провести ряд експериментальних досліджень дифузії газів як у зоні гідратоутворення, так і за її межами. Робочий діапазон тисків становив 0,1÷0,5 МПа. Робочий діапазон температур 0÷+12 °С.

Методика проведення натурних досліджень. Реактор 2 заправляється виміряною кількістю води. Вода може бути дистильованою або містити різні домішки у заданій кількості. Для створення «робочої» температури й ізотермічних умов у зазор між корпусом 1 і ємністю 2 заливається вода та засипається подрібнений лід. Через 0,5–1,5 години (залежно від інтенсивності перемішування льоду) в установці встановлюється стаціонарний режим. В ізотермічних умовах в установку нагнітається досліджуваний газ (ізобутан, пропан-бутанова суміш) до заданого тиску. Протягом заданого проміжку часу проводиться дослід, причому за рахунок масообмінних процесів тиск газу поступово знижується, а температура підтримується постійною. Після завершення проміжку часу температура в дослідній установці підіймається до рівня навколишньої, а газ випускається у вимірювальну ємність з водою. Для визначення температури газу всередині установки розміщено внутрішній датчик

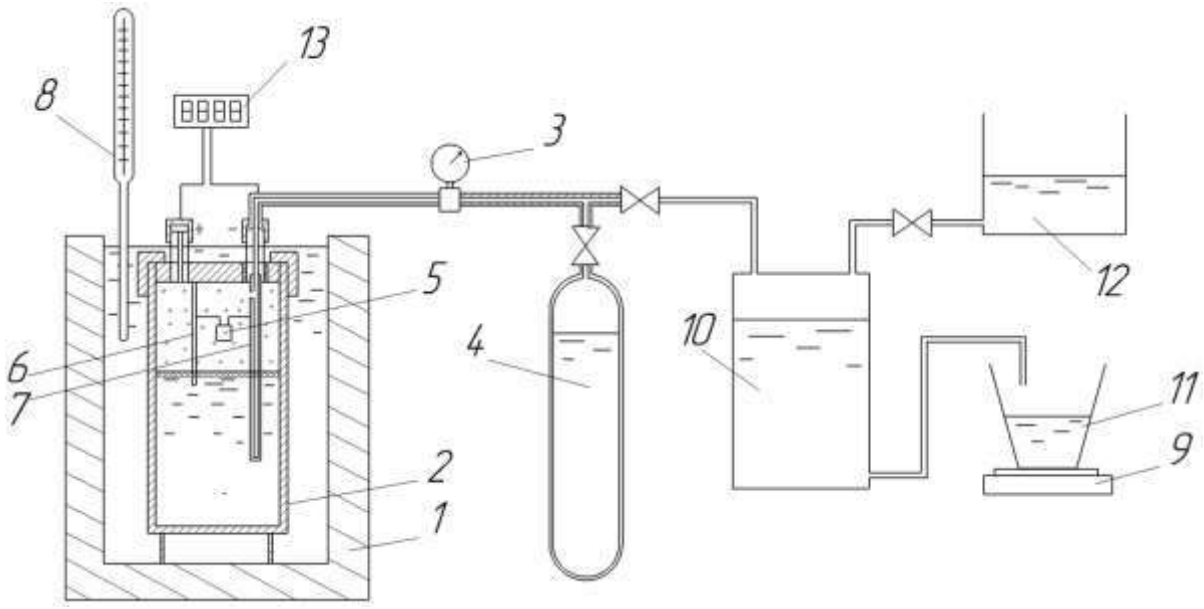


Рис. 4.1. Установка для дослідження дифузії та гідратоутворення:
1– теплоізольований корпус; 2– ємність для високого тиску з нержавіючої сталі; 3– манометр на 4 атм; 4– балон зі стисненим (або зрідженим) газом; 5– електронний датчик температури: 6, 7 – електроди; 8– термометр; 9– електронні ваги; 10– ємність для витіснення води; 11– мірна ємність; 12– ємність для дозаправки води; 13– електронний термометр

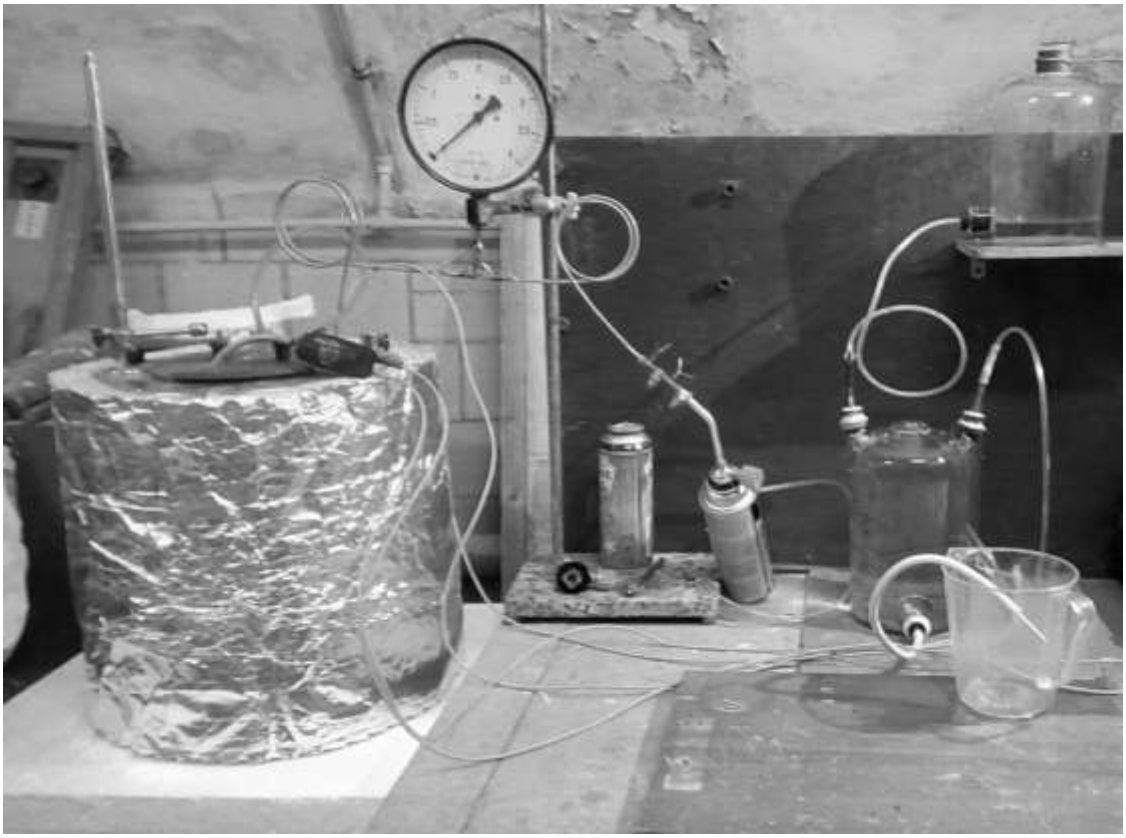


Рис. 4.2. Фото дослідної установки

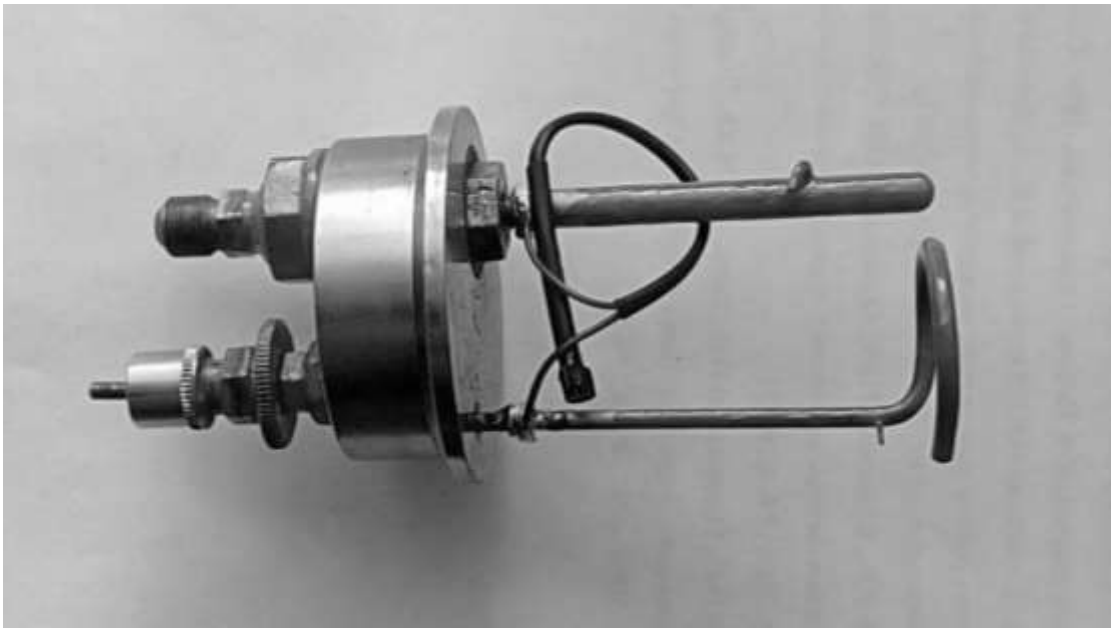


Рис. 4.3. Насадка з електронним датчиком температури

температури електронного типу (5). Для вимірювання об’єму газу до установки приєднано ємність з водою (10). Під тиском газу вода із цієї ємності витісняється в мірний стакан (11). Після завершення витіснення кан зважується на електронних вагах (9). Вище розташовано бак з водою (12) для поповнення витіснювальної ємності (10) водою. Важливою умовою проведення досліджень є абсолютна герметичність експериментальної установки.

Вимірювальні прилади: термометр з точністю вимірювання ±0,05 °С; манометр на 0,4 МПа із ціною поділки 5 кПа; електронний термометр з точністю вимірювання 0,1 °С; електронні ваги з точністю вимірювань 0,01 г.

Після зважування мірної ємності визначають об’єм витісненого газу за формулою

$$V_{(t)} = \frac{m - m_0}{\rho_{B(t)}}, \tag{4.1}$$

де m – маса мірної ємності з витісненою рідиною, кг; m_0 – маса мірної ємності без рідини, кг; ρ_B – густина води при температурі вимірювання, кг/м^3. Густину води в температурному діапазоні 0÷+20 °С можна знайти за таблицею Г.1. додатку Г.

Загальний об’єм газу, який знаходився в реакторі при температурі навколишнього середовища та приведений до атмосферного тиску, знаходимо за формулою, м^3,

$$V_{\Sigma} = V_{gb} + V_{(t)} = V_{gb}\left(1 + \frac{P_M}{P_B}\right), \tag{4.2}$$

де V_{gb} – об’єм газу в реакторі, м^3; P_B – барометричний тиск, кПа; P_M – манометричний (надлишковий) тиск у реакторі, кПа.

Використовуючи результати вимірювань, об’єм газу в реакторі можна визначити за формулою

$$V_{gb} = V_{(t)}\left(\frac{P_B}{P_M}\right). \tag{4.3}$$

Оскільки процес ізохорний, то масову швидкість дифузії газу знаходимо за формулою

$$G_g = \frac{\Delta m_g}{\Delta \tau} = \frac{V_{gb} \cdot \mu}{R_\mu \cdot \Delta \tau} \left[\frac{P_1}{Z_1 T_1} - \frac{P_2}{Z_2 T_2} \right], \tag{4.4}$$

де μ – середня молекулярна маса газової суміші, кг/моль; P_1 – початковий тиск, Па; P_2 – кінцевий тиск, Па; T_1 – початкова температура, К; T_2 – кінцева температура, К; R_μ – універсальна газова постійна; $\Delta\tau$ – часовий інтервал, хв; Z_1, Z_2 – коефіцієнт стиснення газу при відповідній температурі. Молекулярні маси і густини деяких газів за нормальних умов наведено в табл. Г.2. додатку Г.

У робочому температурному діапазоні для перерахунку густини з НУ на атмосферні умови можна скористатися залежністю

$$\rho_{g(t)} = \rho_{g(H)} \frac{273.15 Z_{273}}{(273.15 + t) Z_{273+t}} \times \frac{P_\text{В}}{101.3}, \tag{4.5}$$

де $\rho_{g(H)}$ – густина газу за нормальних умов, кг/м^3.

За методикою експерименту реактор, частково наповнений дистильованою водою, заповнювався газовою сумішшю пропан-бутану до тиску 0,4 МПа. Розміри реактора: висота 110 мм, діаметр 54,5 мм. Тривалість експериментів – від одного до семи днів. Унаслідок дифузії у воду тиск газу поступово знижувався, і покази манометра записувалися. Після завершення експерименту газ випускали в мірну посудину й вимірювали його об’єм.

Результати вимірювань температури та тиску в реакторі експериментальної установки показано на рис. 4.4.

Результати обробки експериментальних даних зображено на рис. 4.5. По вертикальній осі відкладено питому масову швидкість дифузії газу у воду в реакторі, кг/(м^2·с), по горизонтальній – час у хвилинах. Експериментальні дані зручно апроксимувати лінійною залежністю в логарифмічних координатах.

Площа поверхні масообміну в умовах «чистої» дифузії дорівнює площі перерізу реактора і становить, м^2,

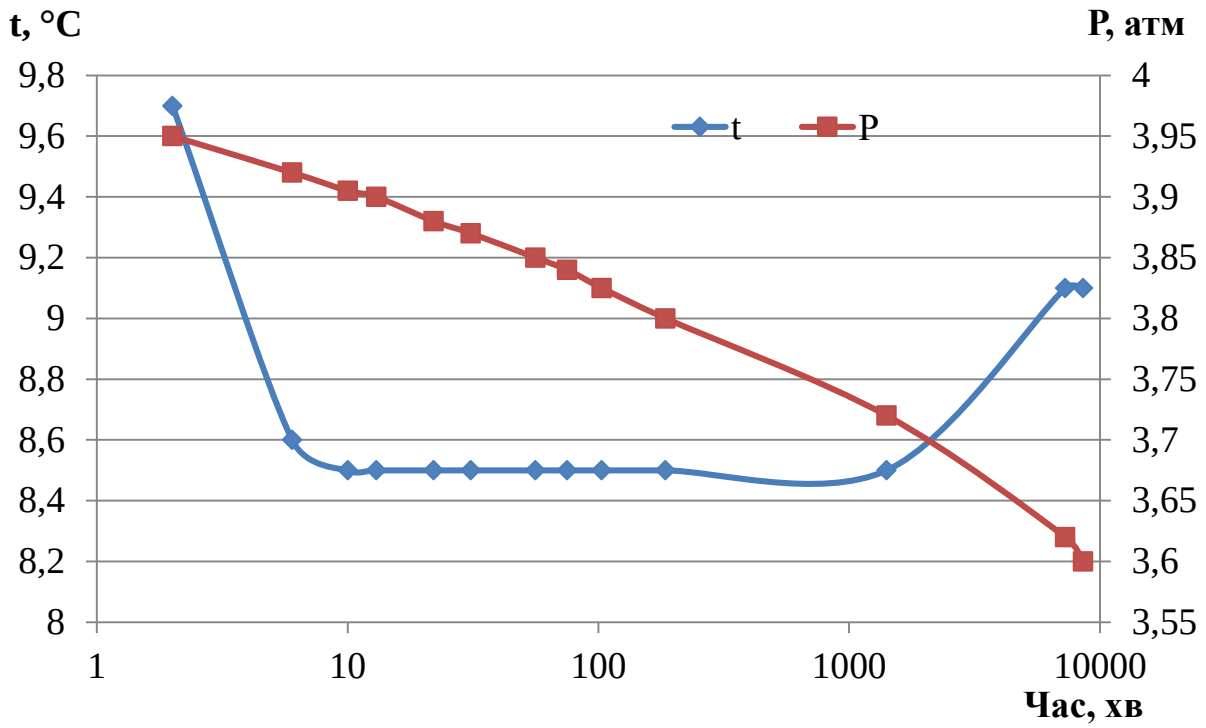


Рис. 4.4. Результати вимірювань температури та надлишкового тиску газу

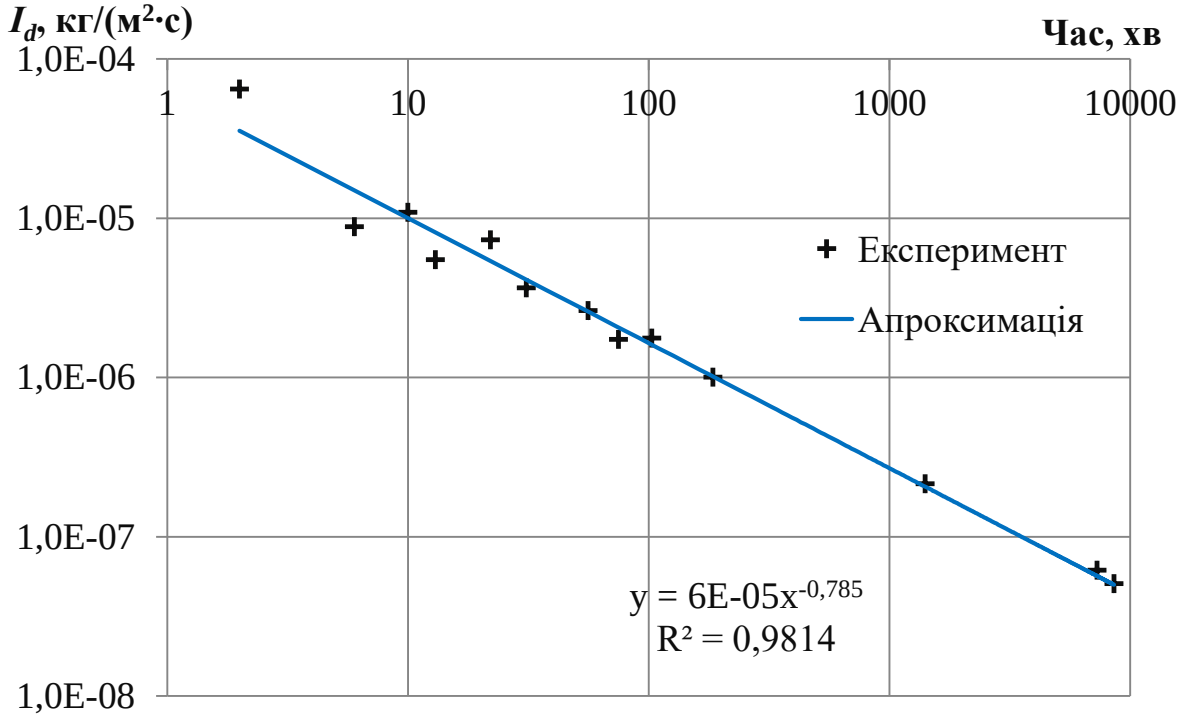


Рис. 4.5. Дифузія газу через поверхню води при температурі +8,5 °C

$$F_m = \pi \frac{d^2}{4} = 3{,}1415 \frac{54{,}5^2}{4} \cdot 10^{-6} = 2{,}333 \cdot 10^{-3}.$$

Розділивши масову швидкість на площу масообмінної поверхні, отримаємо питому масову швидкість дифузії, кг/(м^2·с),

$$I_d = \frac{G_g}{F_m}. \qquad (4.6)$$

Результати апроксимації дають формулу, кг/(м^2·с),

$$I_d = 6{,}0 \cdot 10^{-5} \tau^{-0{,}785}, \qquad (4.7)$$

де τ – час, хв.

Результати обробки досліду при температурі +9,5 °С показано на рис. 4.6. Питома швидкість дифузії апроксимується формулою, кг/(м^2·с),

$$I_{g(t)} = 1{,}02 \cdot 10^{-4} \tau^{-0{,}833}. \qquad (4.8)$$

Наступний дослід проводився при температурі +5,6 °С. Результати визначення швидкості дифузії газу у воду показано на рис. 4.7. Результати апроксимації, кг/(м^2·с),

$$I_d = 6{,}95 \cdot 10^{-5} \tau^{-0{,}739}. \qquad (4.9)$$

У результаті обробки експериментальних даних отримані апроксимаційні формули для різних умов масообміну. Для порівняння результати розрахунку за цими формулами показано на рис. 4.8.

Аналізуючи отримані результати (рис. 4.8), спостерігаємо значне сповільнення питомої швидкості масообміну з часом. У логарифмічних координатах отримано лінійну залежність інтенсивності масообміну газу від часу, рис. 4.9. Середнє значення питомого масообміну визначається апроксимаційною залежністю, кг/(м^2·с),

$$I_{g(t)} = 9{,}06 \cdot 10^{-5} \tau^{-0{,}806}. \qquad (4.10)$$

Результати досліджень показують, що в межах від +4 до +10 °С вплив температури на інтенсивність масообмінних процесів є незначним.

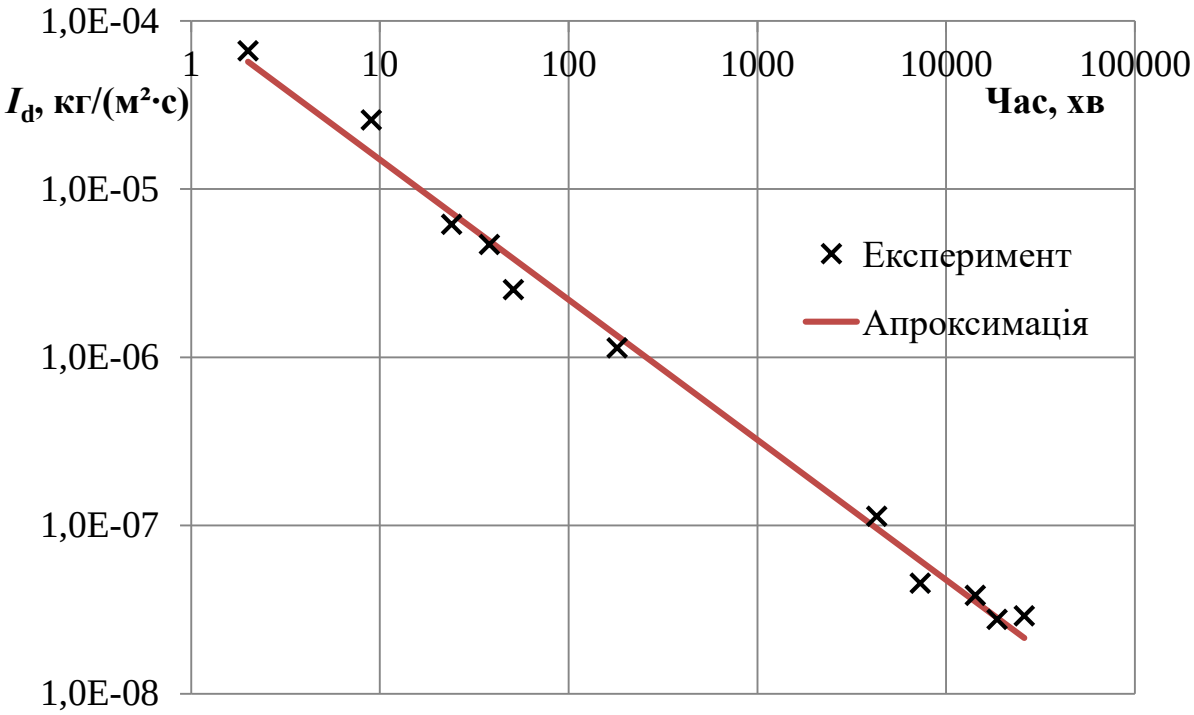


Рис. 4.6. Питома дифузія при температурі +9,5 °С, експериментальні дані та їх апроксимація

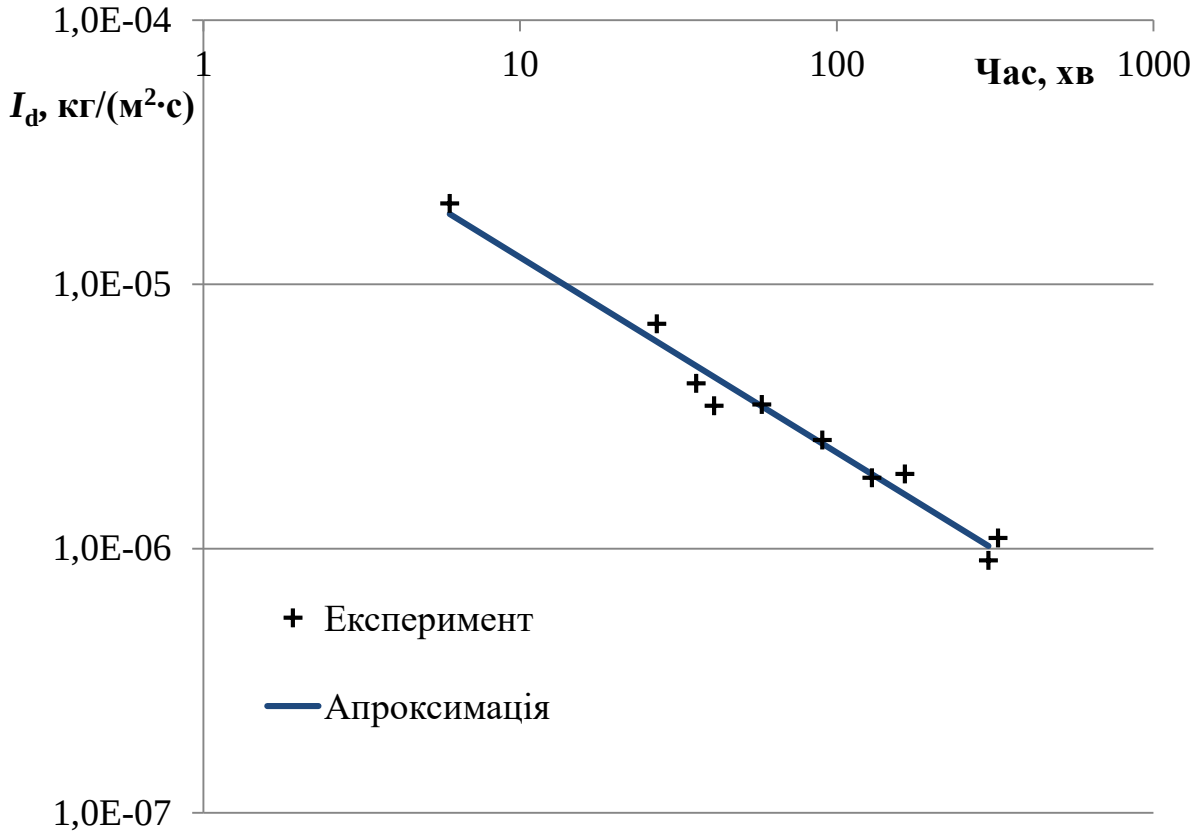


Рис. 4.7. Інтенсивність масообміну при температурі +5,6 °С, експериментальні дані й результати їх апроксимації

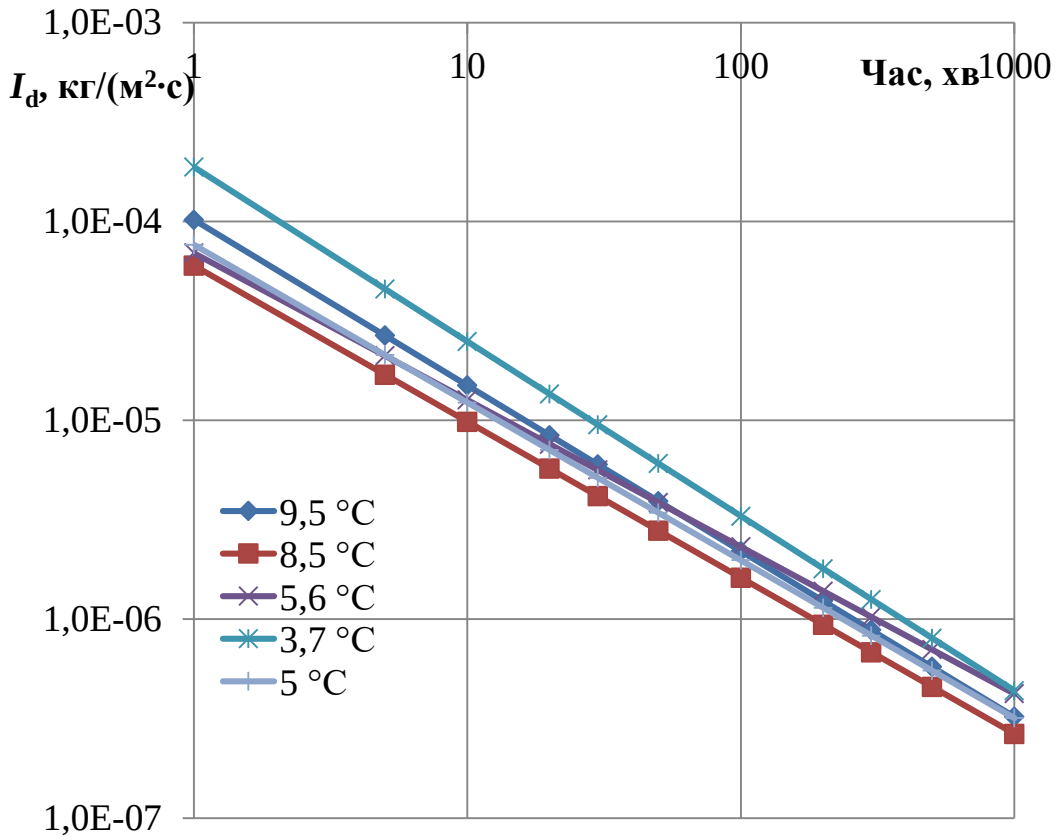


Рис. 4.8. Апроксимаційні лінії швидкості дифузійної абсорбції газу (по вертикальній осі на нерухомій поверхні води для температур, які знаходяться за межами зони гідратоутворення. Тиск 0,4–0,5 МПа.

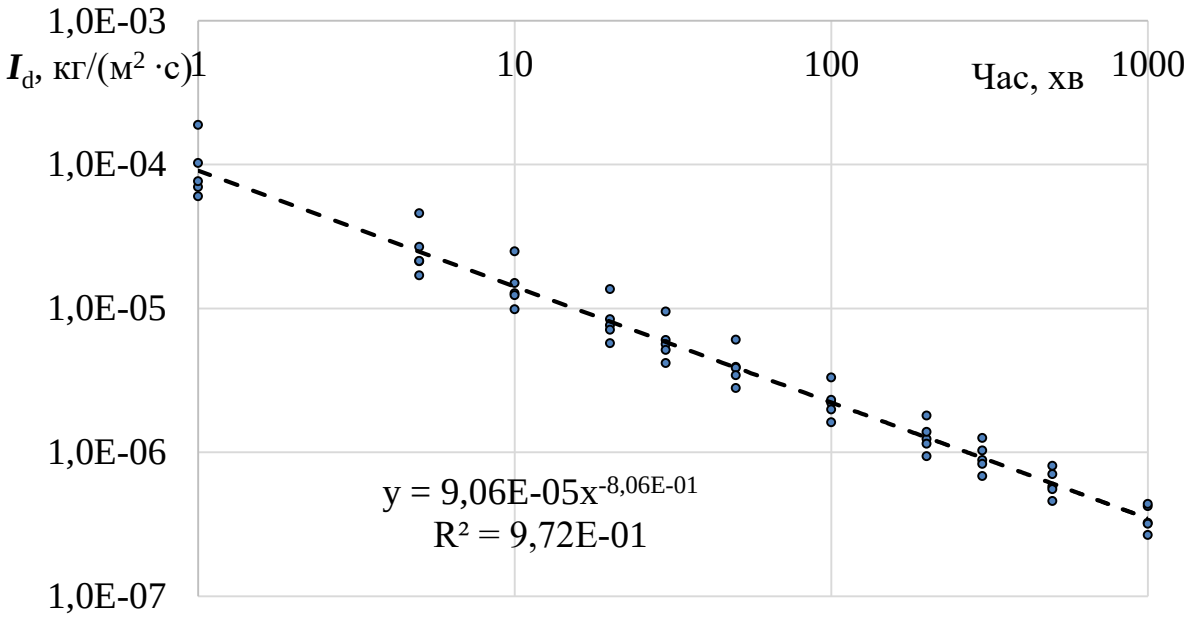


Рис. 4.9. Апроксимація питомої швидкості масообміну за результатами різних дослідів

Таким чином, отримано «еталонну» залежність масообміну від часу. Вона відображає інтенсивність масообмінних процесів для дифузії газу у воду в умовах нерухомої міжфазної поверхні за термобаричних умов які характерні для гідратоутворення. Тепер, з цією залежністю можна порівнювати масообмінні процеси з утворення газогідратів.

4.2. Експериментальне дослідження гідратоутворення в дифузійному режимі

Метою проведення дослідів було визначення швидкості масообміну при входженні в термобаричну зону утворення газових гідратів. У цілому, досліди з утворення гідратів проводилися на тих самих установках, що і для дослідження дифузійних процесів. Входження в зону гідратоутворення досягалося зниженням температури в реакторі. Для стабілізації температури на заданому рівні протягом тривалого проміжку часу установка була доповнена зовнішнім «акумулятором холоду» і термостатом, рис. 4.10.

Установка працює таким чином. В акумулятор холоду насипають від трьох до десяти кілограмів льоду. У дослідну установку заливають воду з початковою температурою +5÷15 °С і вмикають циркуляційний насос. За рахунок циркуляції холодоносія температура в реакторі поступово знижується, і при досягненні заданого значення термостат вимикає насос. При підвищенні температури у реакторі відбувається ввімкнення насоса. У такому режимі установка може працювати, доки не розтане весь лід в акумуляторі (2−4 дні).

Особливість застосування установки полягає у стабілізації температури газу на заданому рівні за допомогою зовнішнього холодильника. За результатами натурних спостережень установлено, що точність підтримання температури в реакторі становить ±0,1 °С, яка достатня для проведення спостережень.

На установці з зовнішнім акумулятором холоду проведено ряд дослідів з визначення швидкості масообміну в зоні гідратоутворення. Застосовувалася така

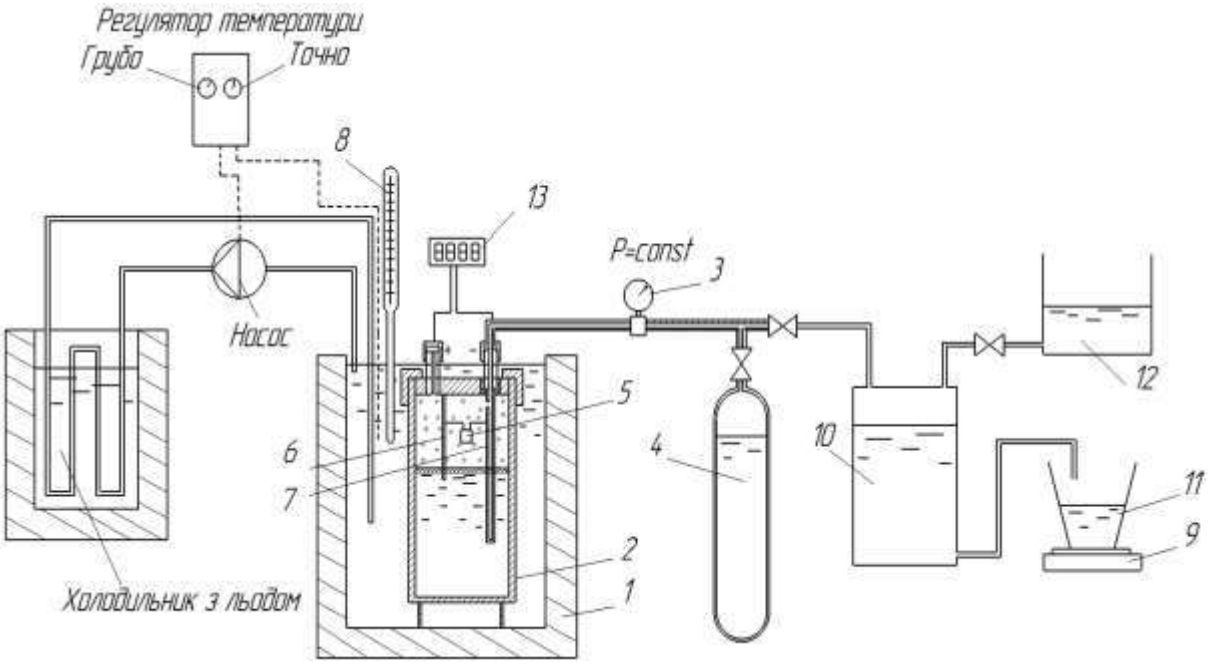


Рис. 4.10. Дослідна установка зі стабілізацією температури гідратоутворення:

1 – теплоізольований корпус; 2 – ємність для високого тиску з нержавіючої сталі; 3 – манометр на 4 атм; 4 – балон зі стисненим (або зрідженим) газом; 5 – електронний датчик температури: 6, 7 – електроди; 8 – термометр; 9 – електронні ваги; 10 – ємність для витіснення води; 11 – мірна ємність; 12 – ємність для дозаправки води; 13 – блок живлення з електронним індикатором температури

методика проведення експериментальних досліджень. Спершу здійснювалася заправка реактора газовою сумішшю при температурі 10÷15 °С. Після стабілізації температурного режиму виконувалося вимірювання початкового тиску. Потім температура в реакторі знижувалася до температури гідратоутворення і відбувалося вимірювання тиску. Після цього температура в реакторі підтримувалися протягом заданого часового інтервалу, час і тиск газу записувалися. Процес гідратоутворення відбувається на нерухомій межі поділу фаз. Дослід завершувався підвищенням температури в реакторі, дисоціацією гідрату і вимірюванням об’єму газу.

Для прикладу наведемо декілька типових характеристик масообміну для дослідів з пропан-бутановою сумішшю. Після досягнення температури +2,5 °С (переохолодження 2,1 °С) починається утворення гідрату пропану і кірка утвореного гідрату різко «гальмує» процес подальшого гідратоутворення. Процес різкого сповільнення масообміну в зоні гідратоутворення підтверджує дослід, проведений при температурі газу +1,6 °С (переохолодження 2,9 °С), рис. 4.11, де видно, як різко зменшується масообмін між газом і водою. Апроксимація інтенсивності масообміну в зоні гідратоутворення, кг/(м^2·с),

$$I_g = 0{,}166\tau^{-2{,}59}. \qquad (4.11)$$

Наступний дослід проводився на установці зі стабілізацією температури та зовнішнім холодильником. Температура газу стабілізувалася на рівні +1,3 °С (переохолодження 3,2 °С). Результати визначення інтенсивності масообмінних процесів зображено на рис. 4.12. Результати апроксимації інтенсивності масообміну в зоні гідратоутворення, кг/(м^2·с),

$$I_g = 77{,}3\tau^{-3{,}76}. \qquad (4.12)$$

Таким чином, при збільшенні переохолодження дифузійні процеси спочатку відбуваються інтенсивніше (приблизно у 1,5 рази), рис. 4.13. Проте при більшому переохолодженні товщина гідратної кірки на міжфазній поверхні зростає швидше і дифузійні процеси швидко сповільнюються. Приблизно через 50 хвилин масообмінні процеси при різних переохолодженнях практично вирівнюються.

У результаті апроксимації експериментальних даних у зоні гідратоутворення з різними значеннями переохолодження отримаємо залежність

$$I_g = 17{,}8\tau^{-3{,}5}. \qquad (4.13)$$

З метою порівняння питомого масообміну при дифузії газу та в умовах гідратоутворення на рис. 4.14 показано середні апроксимаційні залежності для цих режимів.

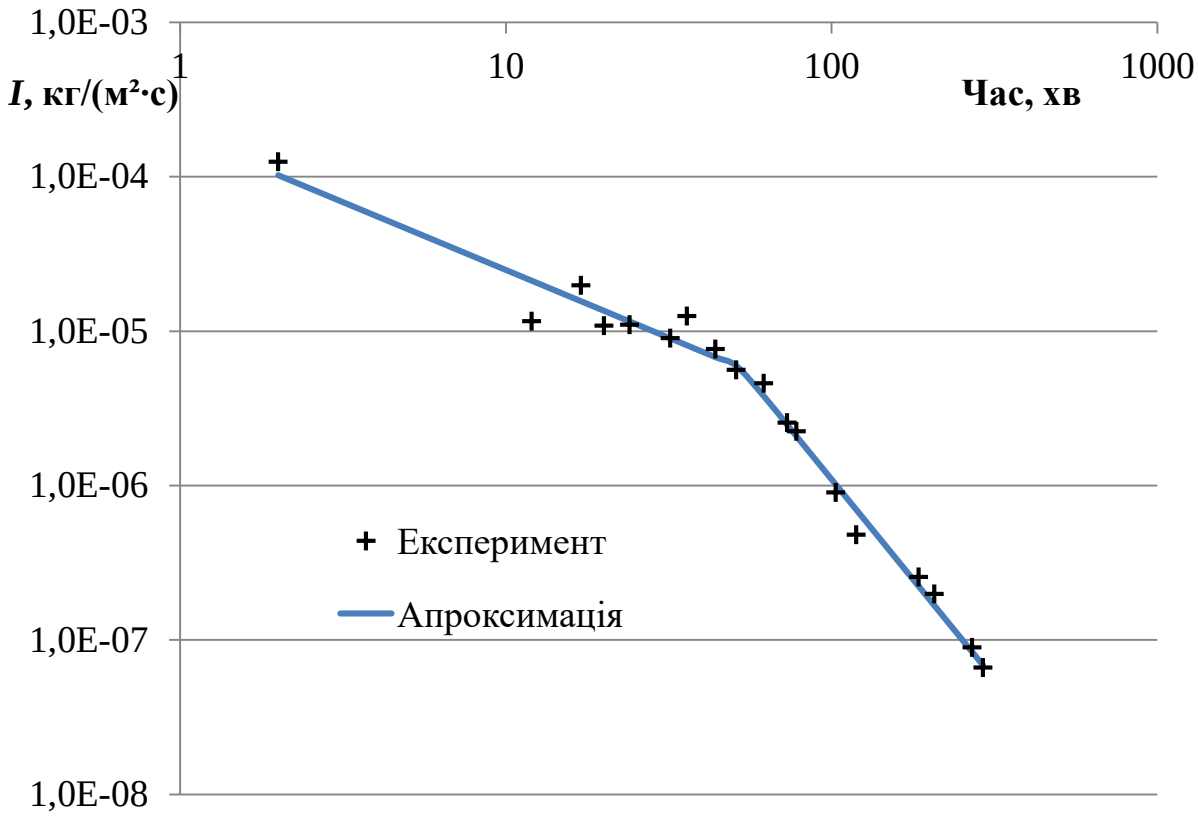


Рис. 4.11. Питомий масообмін в умовах дифузійного гідратоутворення (температура газу +1,6 °С)

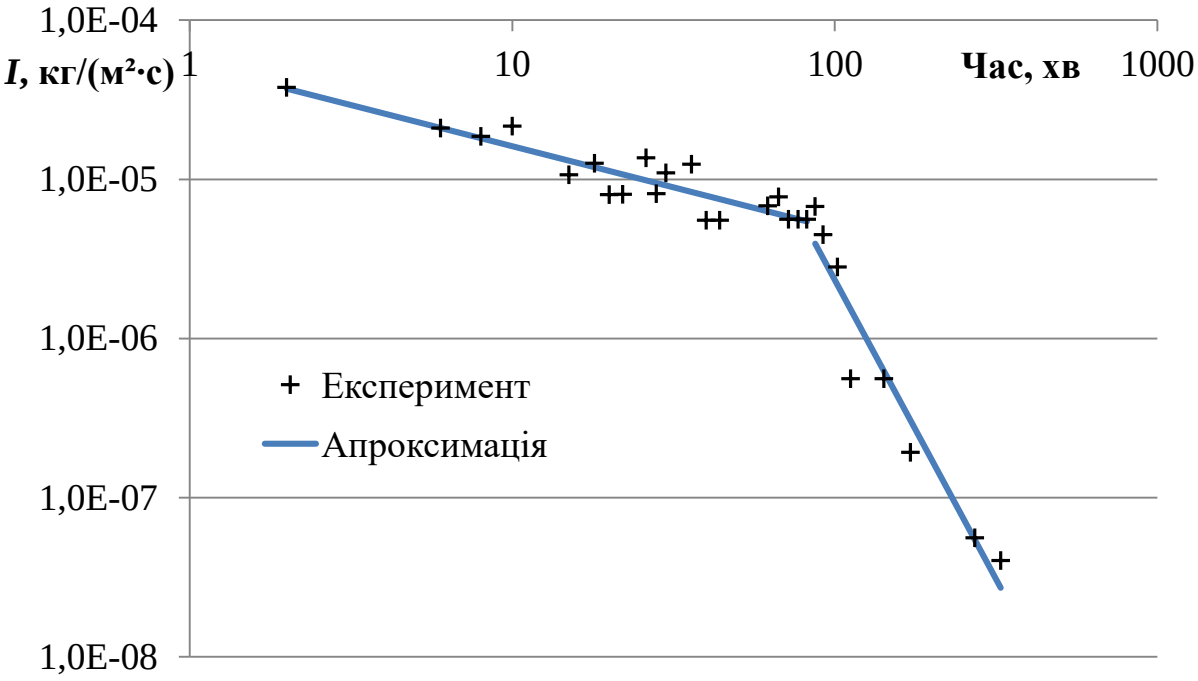


Рис. 4.12. Питомий масообмін в умовах дифузійного гідратоутворення (температура газу +1,3 °С)

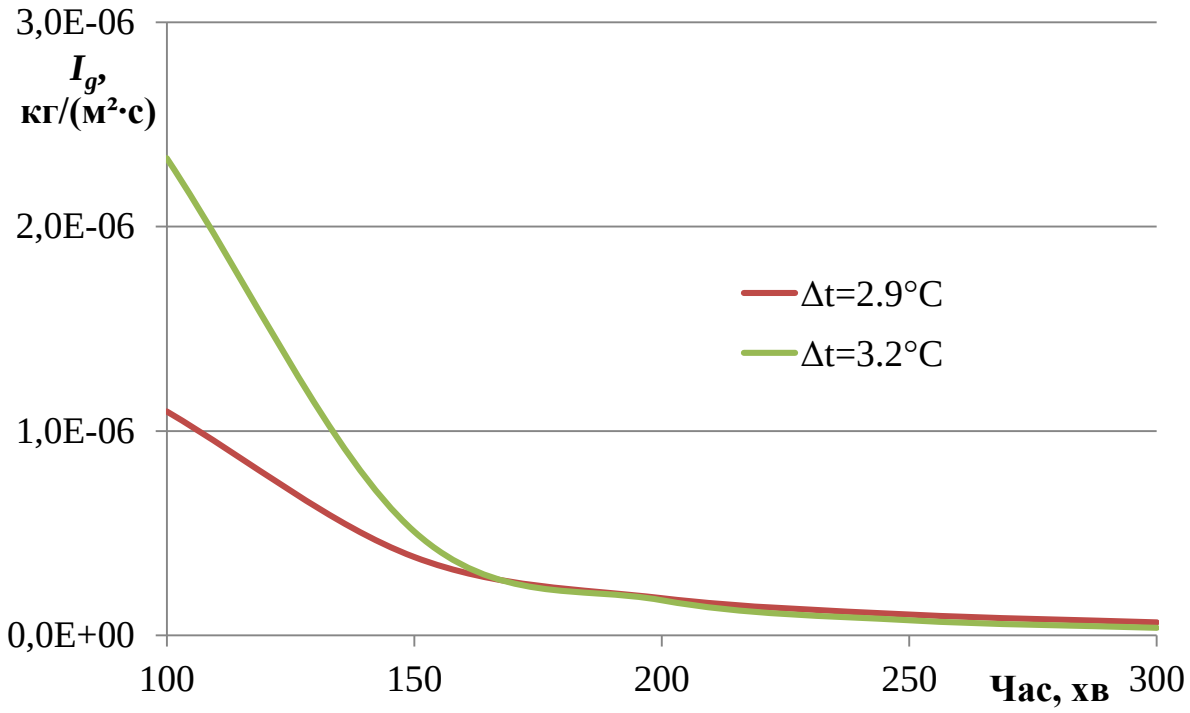


Рис. 4.13. Питомий масообмін у зоні гідратоутворення при різному переохолодженні газу (Δt)

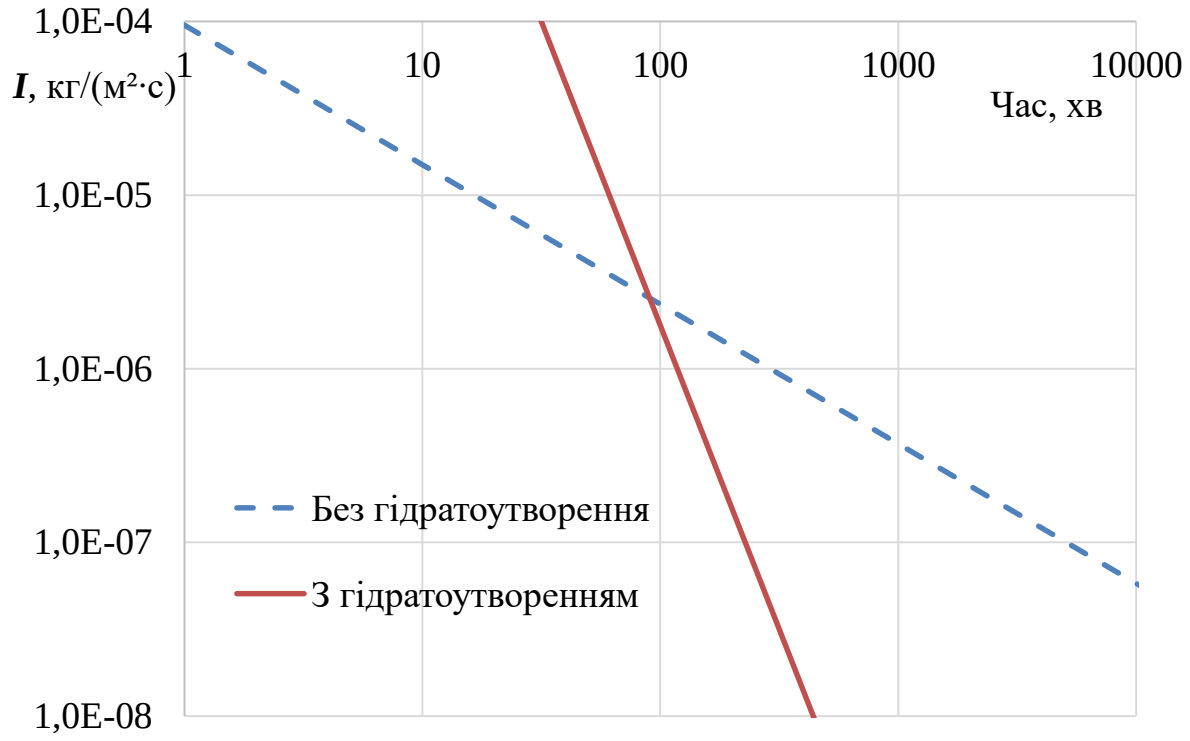


Рис. 4.14. Порівняння питомого масообміну з гідратоутворенням та без нього

Таким чином, спостерігається різке зменшення інтенсивності масообмінних процесів у термобаричних умовах гідратоутворення. Причиною цього ефекту є утворення ГГ кірки на міжфазній поверхні, що різко сповільнює дифузійні процеси. Аналогічні процеси будуть спостерігатися також на міжфазній поверхні газової бульбашки за відсутності осциляцій. Очевидно, що застосування різних засобів руйнування цієї кірки (мішалки різних видів) може значно інтенсифікувати процес гідратоутворення.

З іншого боку, екстраполяція лінії масообміну в режимі гідратоутворення вказує на можливість дуже інтенсивного гідратоутворення в початкові моменти часу. Це підтверджується окремими «невдалими» дослідами, при яких розгерметизація реактора відбувалася при надлишковому тиску газу і при зовнішній температурі, близькій до 0 °С. Унаслідок хлопка, гідрат утворюється практично миттєво у вигляді хмарки сніжинок у повітрі.

4.3. Інтенсифікація масообмінних процесів за допомогою повільної мішалки

Поширеним засобом інтенсифікації процесів гідратоутворення є механічне руйнування гідратної плівки. Найпростішим варіантом такої інтенсифікації є застосування різноманітних механічних мішалок. Тому подальша модернізація дослідної установки полягала у доповненні її засобами руйнування гідратної плівки. Можна виділити два види мішалок: повільні та швидкісні. Частота обертів повільної мішалки знаходиться в межах 10÷100 об/хв, для швидкісних характерними є частоти 1000÷2000 об/хв.

Схема дослідної установки з повільною мішалкою

Основним завданням повільної мішалки є вирівнювання концентрації газу у рідині та руйнування гідратної плівки, яка утворюється на міжфазній поверхні. Для дослідження процесів інтенсифікації масообміну й гідратоутворення існуюча дослідна установка була доповнена механічною мішалкою.

Мішалка повільного перемішування зібрана на основі електродвигуна з редуктором (рис. 4.13.)

Рис. 4.13. Електродвигун з редуктором 12GA DC 6B 150

Живлення електродвигуна здійснюється від мережі постійного струму напругою 2÷6 В через блок живлення зі стабілізатором напруги. Паспортна потужність електродвигуна 0,5 Вт.

Для інтенсифікації масообміну багатолопатеве робоче колесо мішалки було розташоване під дзеркалом води, рис. 4.14. Досліди виконувалися при напрузі на двигуні від 1,5 до 6 В. Загальна схема дослідної установки зображена на рис. 4.15.

Методика проведення натурних досліджень. Особливість застосування установки полягає у перемішуванні поверхневих шарів рідини за допомогою робочого колеса із загнутими лопатями. Для зміни швидкості обертання в межах N=13-80 об/хв, застосовувалася зміна напруги на електродвигуні, табл. Г.3. додатку Г.

Частоту обертання гвинта мішалки можна визначити за апроксимаційною формулою, об/хв,

$$N = 15U - 8, \tag{4.14}$$

де U – напруга живлення, В. Споживану потужність електродвигуна зручно визначати за апроксимаційною залежністю, Вт,

$$P = \frac{U^2}{100}. \tag{4.15}$$

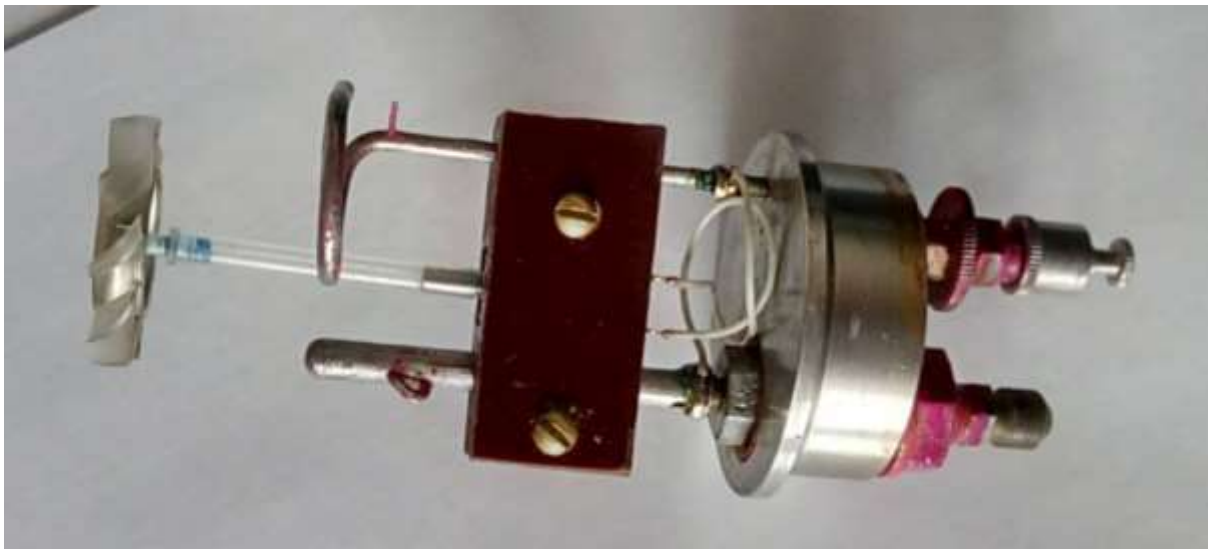


Рис. 4.14. Робочий елемент установки для глибинного перемішування

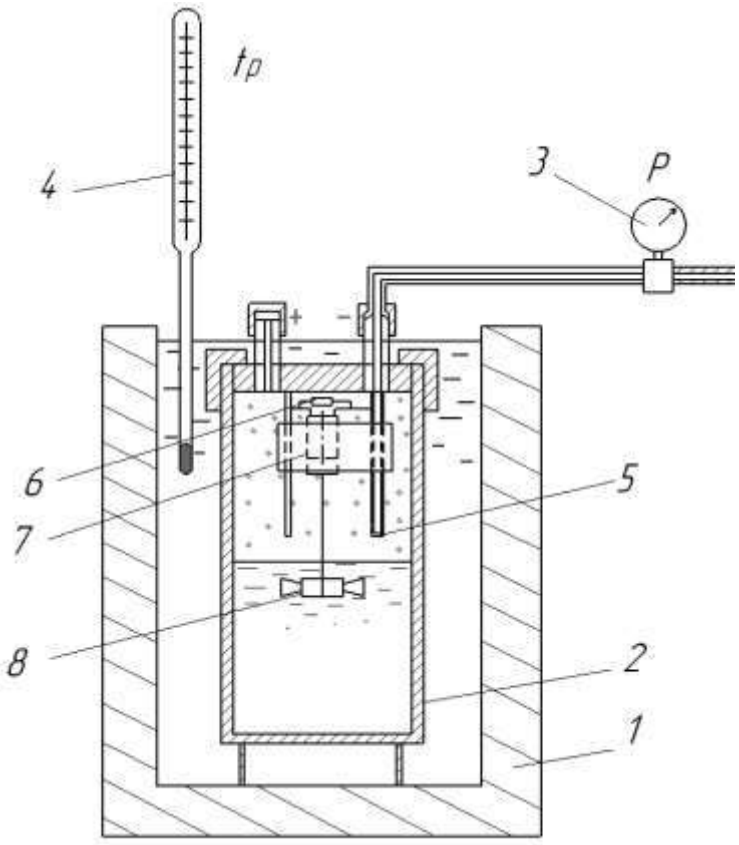


Рис. 4.15. Установка для дослідження гідратоутворення при застосуванні низькообертової мішалки із зануреним робочим колесом

1 – теплоізольований корпус; 2 – реактор з нержавіючої сталі; 3 – манометр на 4 атм; 4 – термометр із ціною поділки 0,1 °С; 5 – трубчастий електрод: 6 – датчик температури газу; 7 – високооборотний мікроелектродвигун; 8 – робоче колесо мішалки

Напруга на двигуні може змінюватися в межах 1,4÷6 В за допомогою стабілізатора. Вона вимірювалася мультиметром з точністю ±0,01 В.

Аналіз результатів експериментів. Перша серія експериментів проводилася при робочому колесі мішалки, розташованому під дзеркалом води. Метою цих дослідів була перевірка гіпотези про можливість прискорення утворення гідрату з розчиненого у воді газу. Також за рахунок підводного розташування гвинта планувалося досягти деформації міжфазної поверхні та руйнування гідратної плівки. У цілому, робота пристрою мала суттєво прискорити масообмінні процеси. Результати дослідження роботи заглибленої повільної мішалки показані на рис. 4.16.

Отримані такі апроксимаційні залежності:

– за межами зони гідратоутворення

$$I_d = 3{,}08 \cdot 10^{-5} \tau^{-0{,}282}; \tag{4.16}$$

– в межах зони гідратоутворення

$$I_g = 10{,}7 \tau^{-3{,}36}, \tag{4.17}$$

Для аналізу отриманих результатів виконано порівняння результатів масообміну в умовах простої дифузії та повільної мішалки, рис. 4.17.

Аналіз отриманих результатів експерименту показує, що застосування мішалки з «повільним» перемішуванням і крильчаткою розташованою під дзеркалом води:

1. Призводить до суттєвого прискорення дифузії газу у воду (до 40 разів) за межами області гідратоутворення. Проте, інтенсифікація масообміну починається лише після 10 хвилин перемішування. Очевидно це відбувається завдяки вирівнюванню концентрації розчиненого газу у всьому обємі рідини.
2. Інтенсифікація масообміну в області гідратоутворення (у 6,4 рази) спостерігається лише після тривалого перемішування (8 год).

Таким чином, спостерігається відносно невеликий вплив повільної мішалки з «затопленим» робочим колесом на інтенсифікацію гідратоутворення на міжфазній поверхні. Площа поверхні теплообміну не змінюється. Затоплене робоче колесо слабо руйнує ГГ кірку, яка плаває на поверхні води і масообмінні процеси практично не інтенсифікуються. Отже, для прискорення тепло- та масообмінних процесів на поверхні контакту фаз і збільшення площі тепло- та масообміну необхідно активізувати процес перемішування.

Для подальшої інтенсифікації масообміну вирішено було підвищити турбулізацію міжфазної поверхні. Із цією метою робоче колесо (крильчатку) мішалки було піднято до рівня дзеркала води. Для цього вкорочено головний вал так, щоб середина лопатей робочого колеса знаходилася на рівні дзеркала води. Цим планувалося досягти одразу двох позитивних моментів: постійного руйнування гідратної плівки на міжфазній поверхні й активного перемішування шарів рідини для прискорення дифузії газу.

Робоче колесо мішалки, встановлене на поверхні дзеркала води, показано на рис. 4.18 та 4.19. Для вивчення впливу кількості обертів на масообмінні процеси дослідження проводилися при напрузі на електродвигуні 1,5; 2,8 і 4,9 В.

Результати обробки експериментальних даних для масообмінних процесів зображено на рис. 4.20. Напруга на електродвигуні 1,5 В, кількість обертів робочого колеса 14,5 об/хв. На основі статистичної обробки експериментальних даних отримано такі апроксимаційні залежності:

на поверхні води

– за межами зони гідратоутворення

$$I_d = 9{,}84 \cdot 10^{-5} \tau^{-0{,}485}; \tag{4.18}$$

– в межах зони гідратоутворення

$$I_g = 0{,}0107 \tau^{-1{,}62}. \tag{4.19}$$

Для порівняння роботи двох типів мішалок в однакових умовах апроксимаційні лінії нанесено на одну діаграму, рис. 4.21.

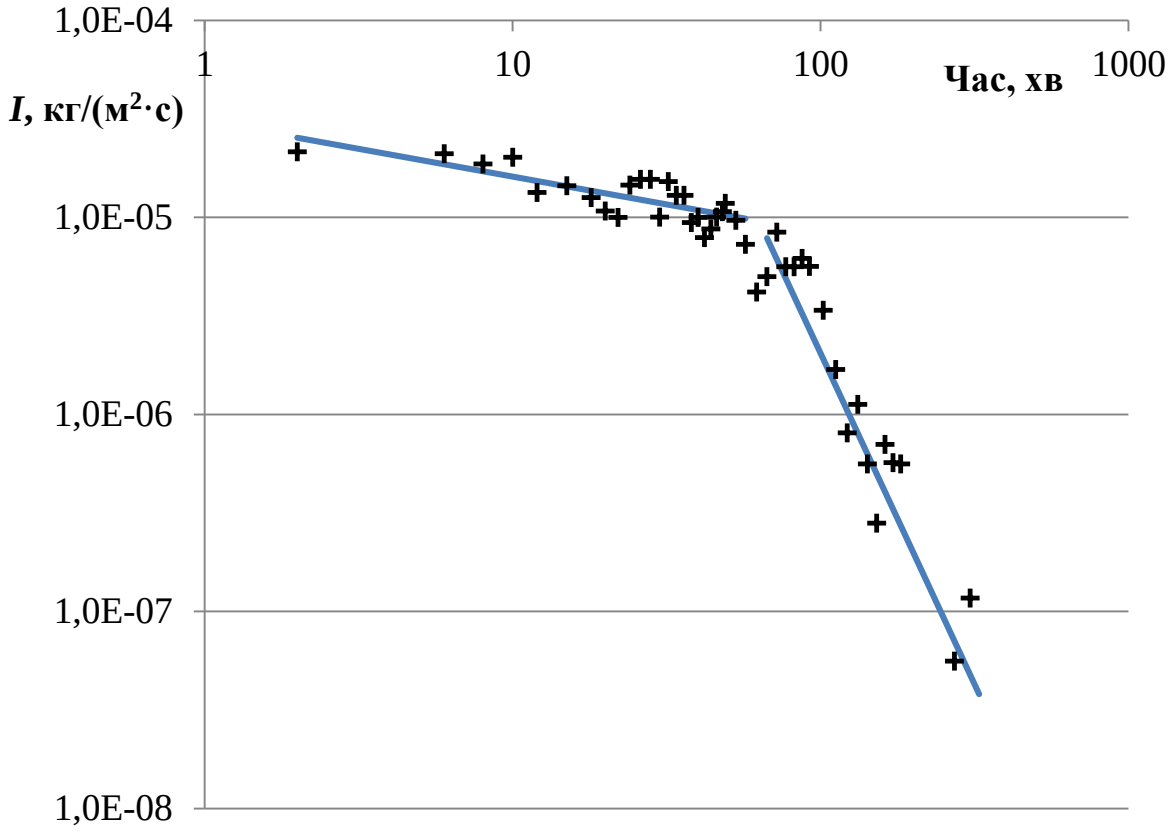


Рис. 4.16. Мішалка під дзеркалом води

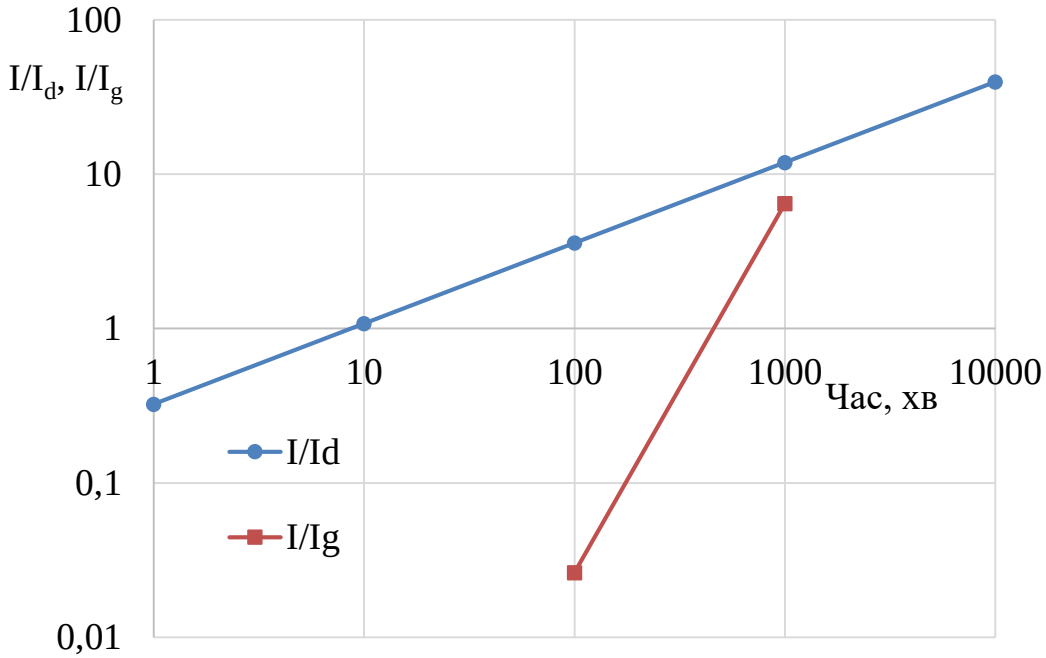


Рис. 4.17. Порівняння масообміну на поверхні «газ–вода» в стаціонарних умовах і при застосуванні повільної мішалки, розташованої під дзеркалом води

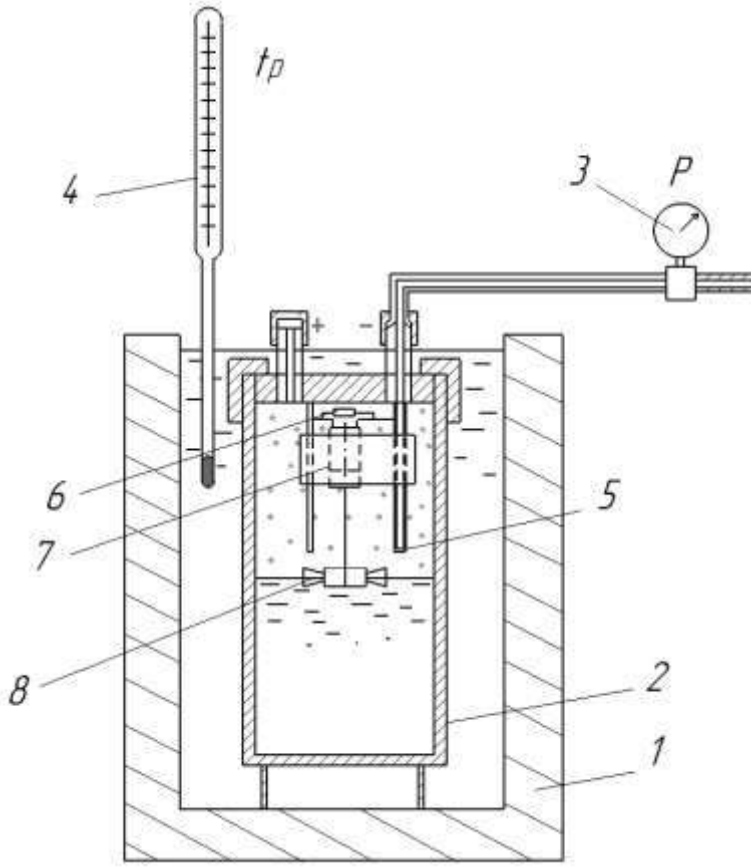


Рис. 4.18. Схема установки для дослідження гідратоутворення при застосуванні повільної поверхневої мішалки:

1 – теплоізольований корпус; 2 – реактор з нержавіючої сталі; 3 – манометр на 4 атм; 4 – термометр із ціною поділки 0,1 °С; 5 – трубчастий електрод: 6 – датчик температури газу; 7 – мікроелектродвигун з редуктором; 8 – робоче колесо мішалки

Рис. 4.19. Робочий елемент установки (поверхневого перемішування)

Аналіз отриманих залежностей (рис. 4.21) показує, що:

1) на початку процесу поверхнева мішалка активізує масообмін у тричі краще, аніж заглиблена, проте з плином часу їх масообмін вирівнюється;
2) поверхнева мішалка значно прискорює масообмінні процеси в зоні гідратоутворення, причому з часом ефективність застосування поверхневої мішалки збільшується.

У наступному досліді напруга на мішалці була збільшена до 2,8 В (34 об/хв), рис. 4.22. Отримано такі апроксимаційні залежності:

– в області дифузії газу

$$I_d = 1{,}98 \cdot 10^{-4} \tau^{-0{,}621}; \quad (4.20)$$

– в межах зони гідратоутворення

$$I_g = 0{,}0418 \tau^{-1{,}89}. \quad (4.21)$$

Наступний дослід (рис. 4.23) проводився при напрузі на двигуні 4,9 В (65,5 об/хв). Отримано такі апроксимаційні залежності:

– в області дифузії газу

$$I_d = 5{,}13 \cdot 10^{-5} \tau^{-0{,}234}; \quad (4.22)$$

– в межах зони гідратоутворення

$$I_g = 0{,}137 \tau^{-2{,}20}. \quad (4.23)$$

Порівняння масообмінних процесів повільної мішалки при різних швидкостях обертання з масообміном у нерухомому середовищі показано на рис. 4.24.

Таким чином, застосування механічних мішалок у 10 і більше разів прискорює масообмінні процеси на межі поділу фаз. Особливо цей ефект проявляється при тривалому перемішуванні та зростає зі збільшенням частоти обертів мішалки. Мішалка із заглибленим робочим колесом на часовому проміжку від 1 до 10 хв дає дещо гірші результати, зумовлені необхідністю «розгону» загальної маси води в реакторі.

На рис. 4.25 нанесено апроксимаційні криві для масообмінних процесів у зоні гідратоутворення.

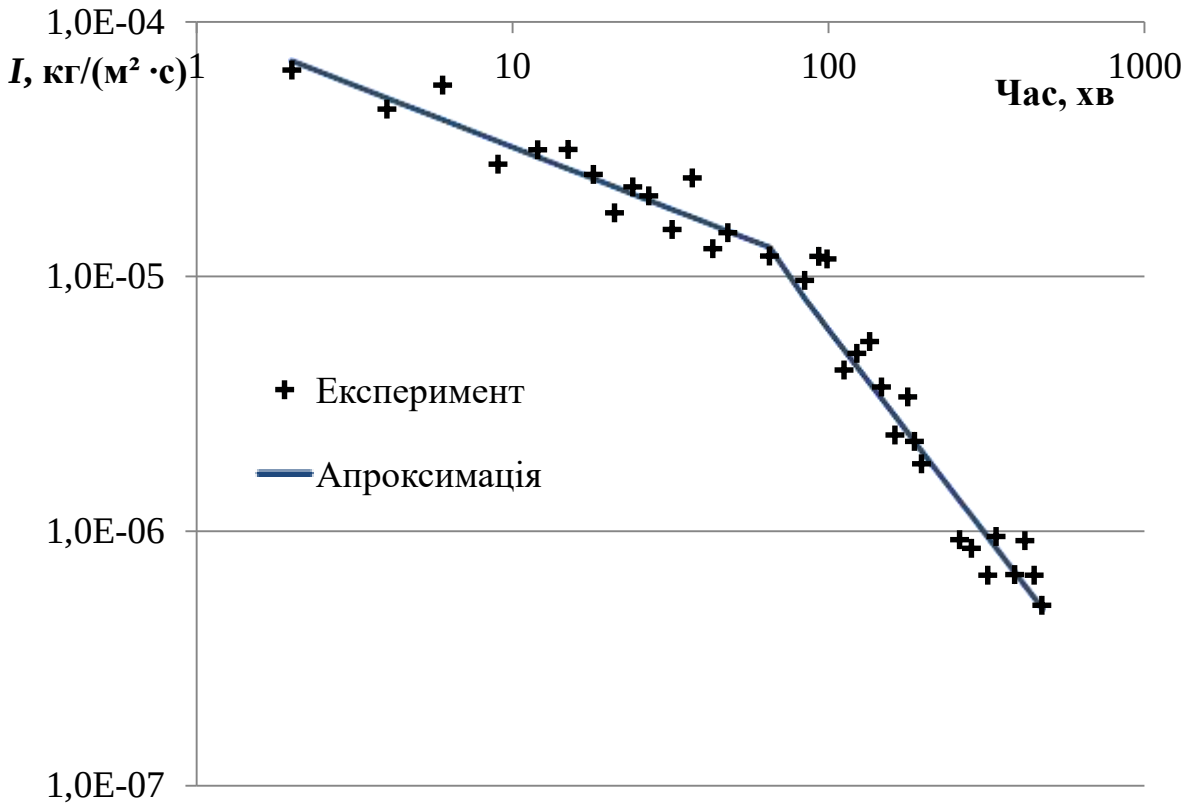


Рис. 4.20. Експериментальні дані та їх апроксимація (напруга на електродвигуні мішалки 1,5 В)

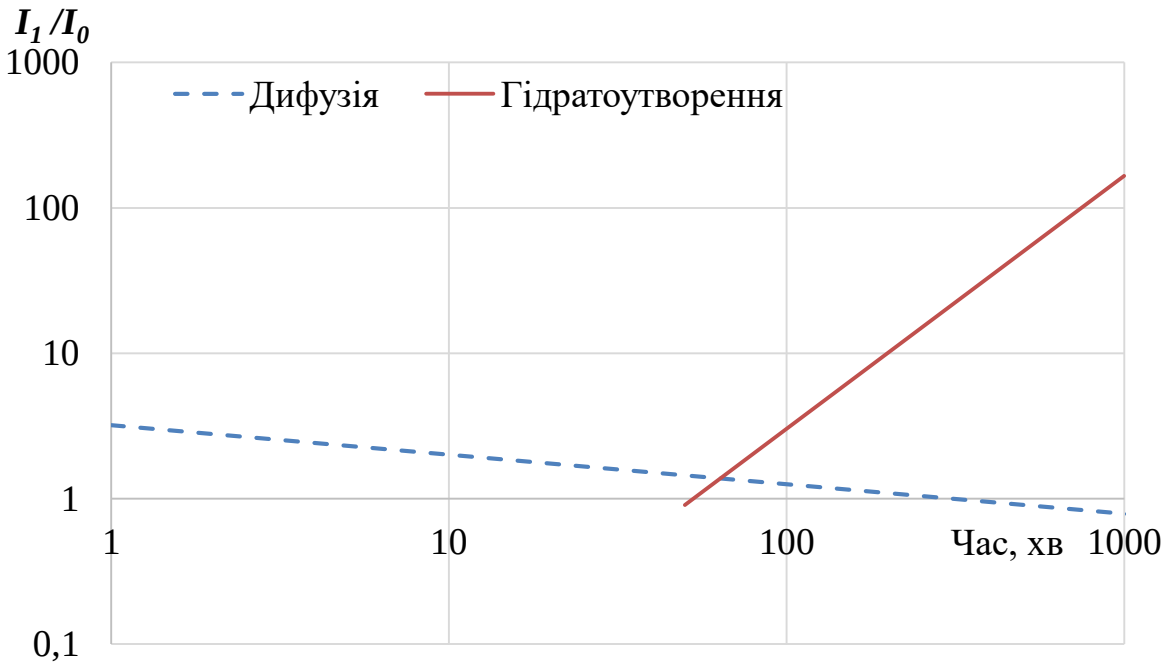


Рис. 4.21. Порівняння експериментальних масообмінів для повільних мішалок з робочим колесом на рівні дзеркала води I_1 та із зануреним робочим колесом I_0

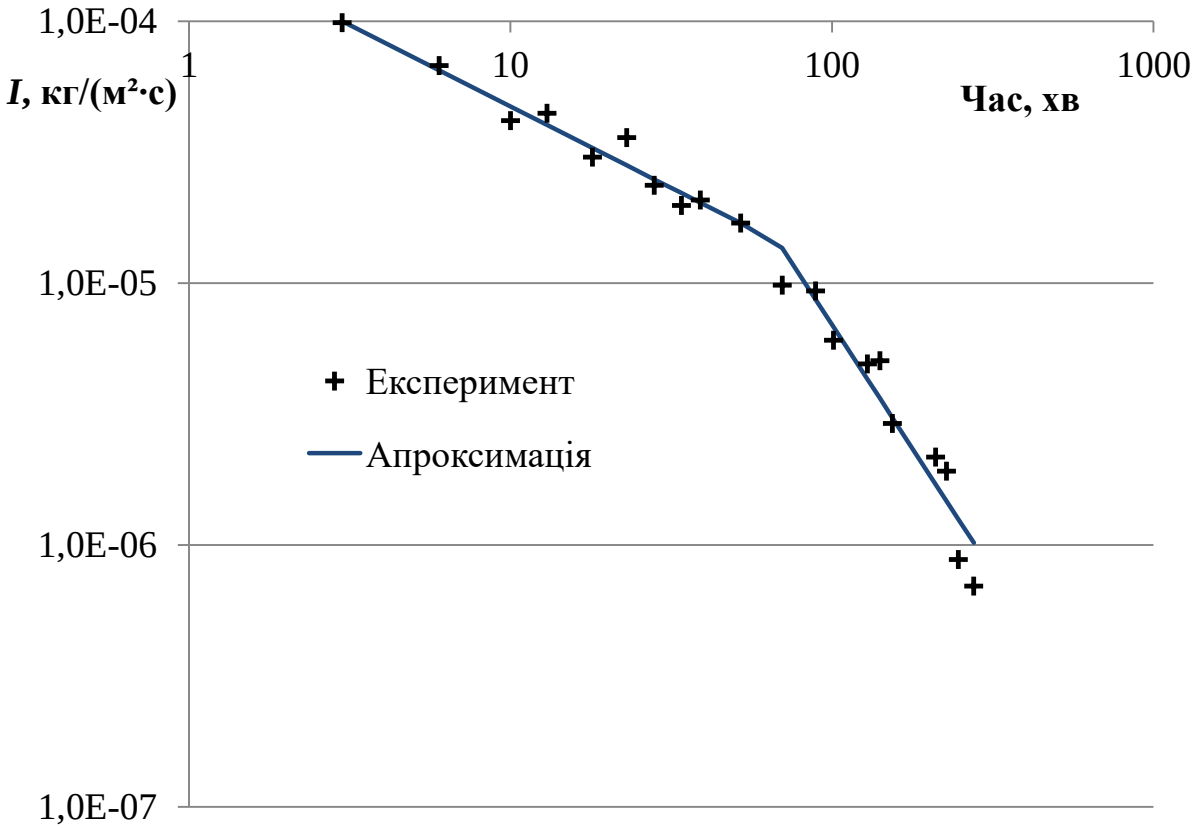


Рис. 4.22. Інтенсивність масообміну при роботі повільної мішалки з робочим колесом на поверхні води (напруга на електродвигуні 2,8 В)

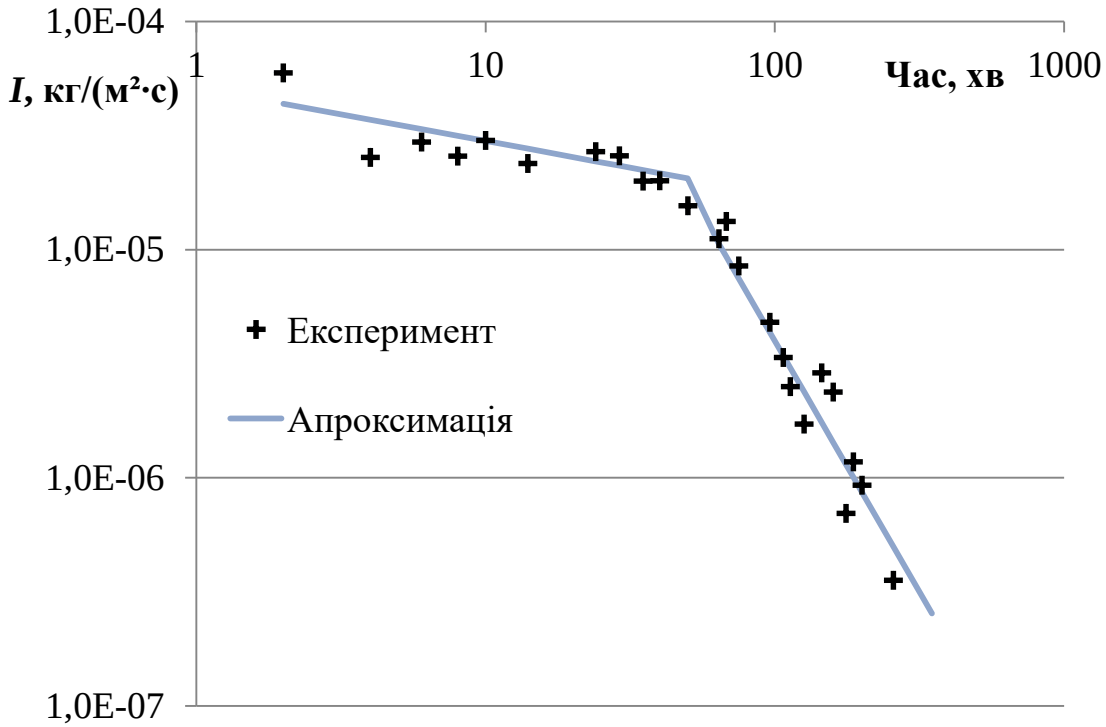


Рис. 4.23. Інтенсивність масообміну, повільна мішалка на дзеркалі води (напруга на електродвигуні 4,9 В)

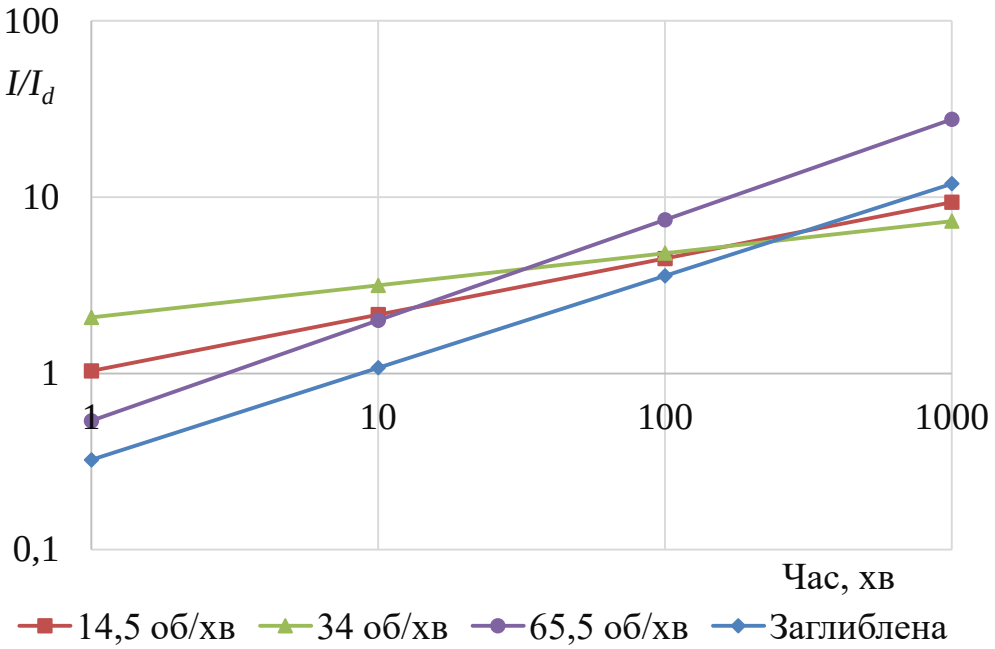


Рис. 4.24. Масообмін за межами зони гідратоутворення при застосуванні мішалок з різними обертами робочого колеса порівняно з дифузійним режимом у нерухомому середовищі

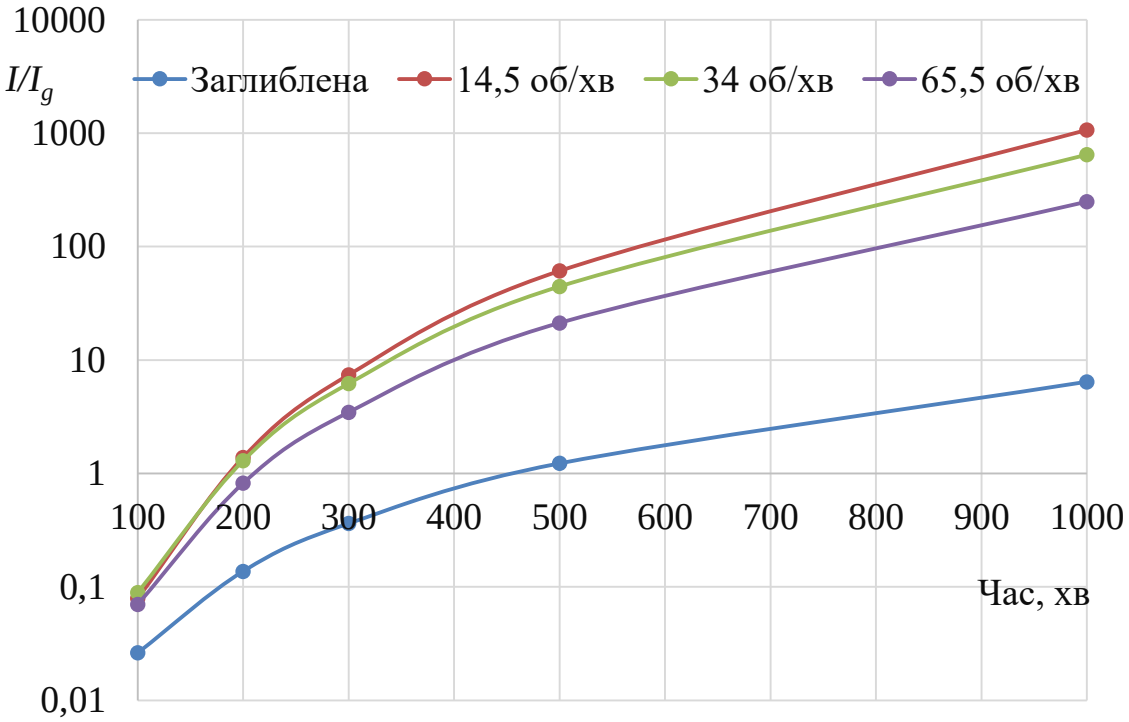


Рис. 4.25. Масообмін у межах зони гідратоутворення при застосуванні мішалок з різними обертами робочого колеса порівняно з дифузійним режимом у нерухомому середовищі

Аналіз експериментальних досліджень показує, що в зоні гідратоутворення в початковий момент часу застосування механічних мішалок сповільнює масообмін, особливо це характерне для мішалки із затопленим робочим колесом. Таке явище відбувається тому, що на початку процесу гідратоутворення масообмінні процеси протікають інтенсивно, а теплонадходження від електродвигунів мішалок впливають негативно на цей процес. Інтенсивність масообміну для поверхневих мішалок у 10 і більше разів вища, ніж затоплених. Збільшення кількості обертів, а отже, і потужності електродвигуна погіршує масообмін при гідратоутворенні. На нашу думку, це пов'язано із внесенням додаткової теплоти від електродвигуна. Переваги мішалок порівняно з природною конвекцією проявляються лише при тривалому перемішуванні.

З часом інтенсивність масообміну в нерухомому середовищі швидко зменшується, і тоді застосування повільних механічних мішалок починає себе виправдовувати. Найменше сприяє підвищенню масообміну заглиблена мішалка. Найкращі результати показала поверхнева мішалка на швидкості 14,5 об/хв. При більших обертах теплонадходження від електродвигуна підвищуються відповідно у 3,5 рази та у 10,7 рази. Тому при збільшенні обертів робочого колеса мішалки спостерігаємо дещо гірші показники інтенсифікації масообміну. Таким чином, отримані результати показують можливість застосування повільних мішалок для інтенсифікації масообміну, проте бажано застосовувати магнітну муфту для передачі зусилля від електродвигуна до робочого колеса мішалки.

Аналіз отриманих результатів показує, що застосування повільної поверхневої мішалки дозволяє активізувати дифузійний процес і процес гідратоутворення. Поверхнева мішалка активізує дифузійний процес, навіть на малій швидкості обертання, проте протягом перших трьох годин у зоні гідратоутворення вона малоефективна. Підвищена напруга на двигуні призводить до нагрівання його та газу всередині реактора.

Головною проблемою повільних мішалок є мала площа масообмінної поверхні. Тому подальші дослідження були виконані із застосуванням швидкісної мішалки.

4.4. Інтенсифікація масообмінних процесів за допомогою швидкісної мішалки

Подальше збільшення площі масообмінної поверхні було досягнуто шляхом застосування швидкісної мішалки. Схему установки зі швидкісною мішалкою показано на рис. 4.26. Кількість обертів робочого колеса (гвинта) у воді становить 1500 об/хв.

Особливістю роботи такої мішалки є утворення виру при обертанні робочого колеса. Цей вир затягує газ усередину, лопаті мішалки розбивають суцільний потік газу на окремі бульбашки, які підхвачуються потоком води і виносяться спочатку в нижню частину реактора, а потім попід його стінками підіймаються до поверхні води й лопаються. Швидкісна мішалка різко збільшує кількість бульбашок різних розмірів. Унаслідок цього площа поверхні контакту фаз збільшується і швидкість масообмінних та теплообмінних процесів суттєво зростає. Недоліком роботи швидкісної мішалки є додаткові теплонадходження від електродвигуна, які нагрівають газ у реакторі. Тому під час дослідів електродвигун мішалки вмикався лише короткочасно – на 10÷20 секунд.

Наступні рисунки (4.27–4.29) показують структуру потоку й бульбашки, що утворюються при роботі такої мішалки. Загальний вигляд робочого колеса швидкісної мішалки показано на рис. 4.27. На рис. 4.28 видно заглиблення у воді (вир) при роботі мішалки та зону утворення бульбашок. Бульбашки газу мають порівняно великі розміри Ø1÷3 мм. Бульбашки більших розмірів відхиляються від кульової форми, проте їх мало, бульбашок малих розмірів теж відносно мало.

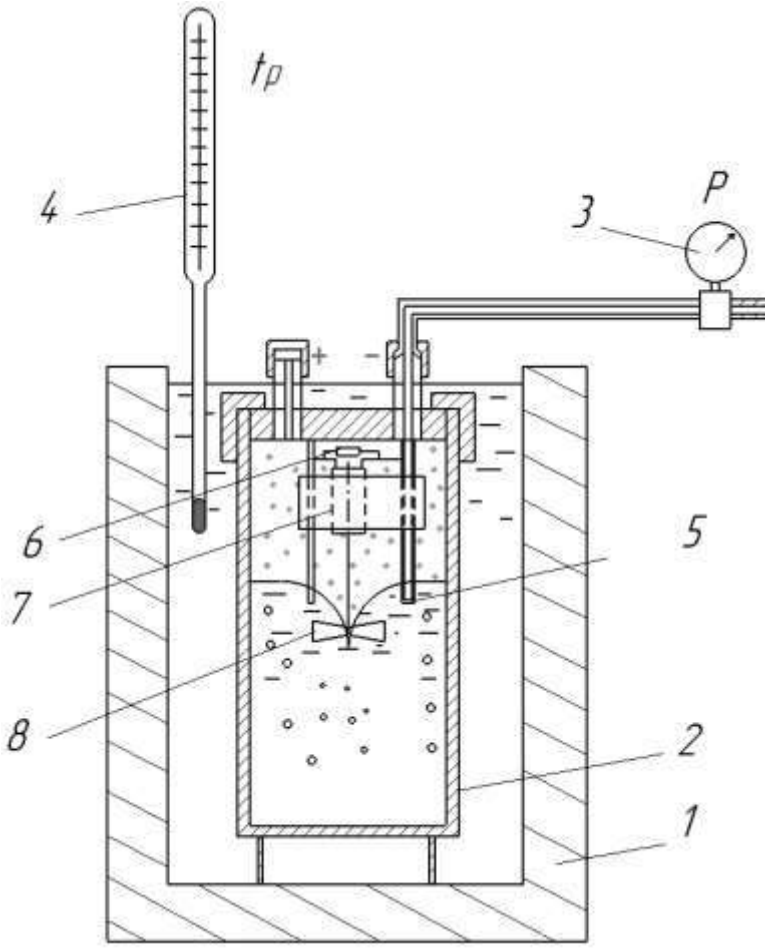


Рис. 4.26. Установка для дослідження гідратоутворення при застосуванні швидкісної мішалки:

1 – теплоізольований корпус; 2 – реактор з нержавіючої сталі; 3 – манометр на 4 атм; 4 – термометр із ціною поділки 0,1 °С; 5 – трубчастий електрод: 6 – датчик температури газу; 7 – високооборотний мікроелектродвигун; 8 – робоче колесо мішалки

Дослід проводився при роботі холодильної установки з термостатом. Температура води і газу стабілізувалася на заданому рівні в межах 0÷+2 °С. Складові досліджуваної суміші: пропан і дистильована вода. Результати вимірювань показують, що під час роботи електродвигуна мішалки об’ємні теплонадходження сягають 10,1 Вт/л. Завдяки короткочасним увімкненням підвищення температури газу в реакторі було в межах 0,6÷1,4 °С.

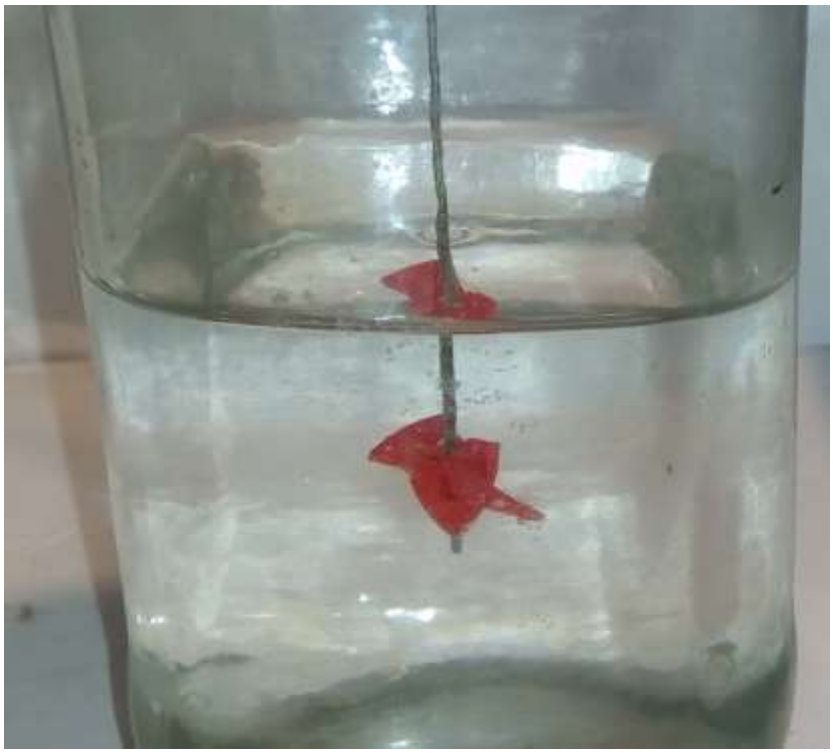


Рис. 4.27. Робоче колесо швидкісної мішалки

Рис. 4.28. Вир та бульбашки, які утворюються при обертанні робочого колеса швидкісної мішалки

Аналіз результатів вимірювань, рис. 4.29, показує значну активізацію масообміну. Апроксимаційна формула для визначення збільшення інтенсивності масообміну за межами зони гідратоутворення порівняно з режимом вільної дифузії (R^2=0,88)

$$\frac{I}{I_d} = 1 + 24,3e^{-3,18\tau}, \tag{4.24}$$

де τ – час, год. Експериментальні дані показують активізацію масообміну у 12÷13 разів, апроксимаційна залежність прогнозує можливість активізації у 25 разів. Проте вже через 40 хвилин після початку масообміну застосування швидкісної мішалки стає неефективним.

Порівняння інтенсивності масообміну під час увімкнення швидкісної мішалки з режимом вільної дифузії, рис. 4.30, показує значну активацію на початку процесу гідратоутворення (до семи разів у дослідних даних і до 15-ти разів за прогнозом апроксимації). З часом ефективність застосування швидкісної мішалки зменшується і після 2 год її застосування стає малоефективним.

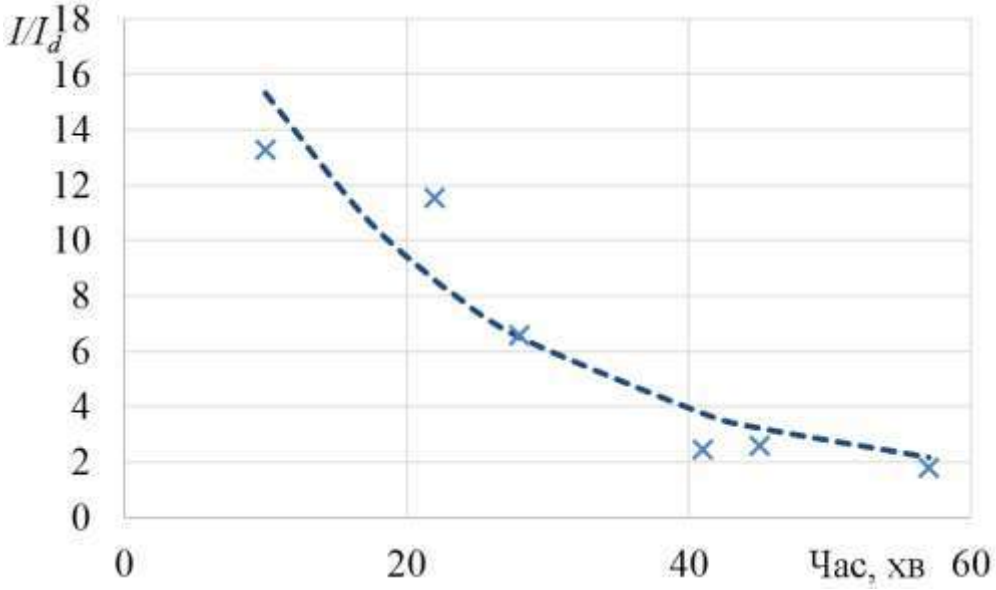


Рис. 4.29. Підвищення інтенсивності масообміну між пропаном та водою при застосуванні швидкісної мішалки порівняно з режимом вільної дифузії за межами зони гідратоутворення

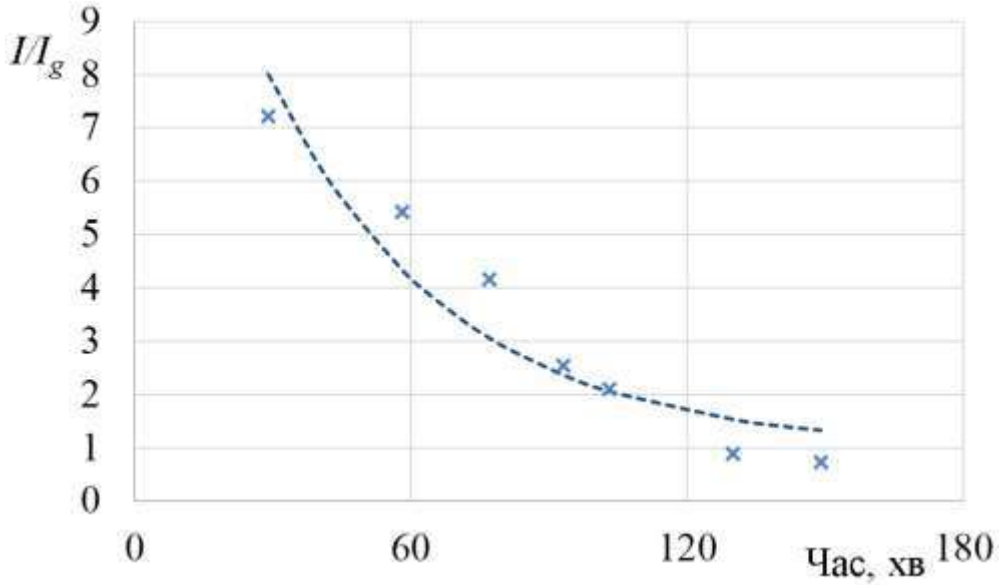


Рис. 4.30. Інтенсифікація масообміну між пропаном та водою в зоні гідратоутворення порівняно з вільною дифузією

Апроксимаційна формула для визначення відносної інтенсифікації масообміну в умовах гідратоутворення (R^2=0,89)

$$\frac{I}{I_g} = 1 + 14,7e^{-1,53\tau}, \tag{4.25}$$

де τ – час, год.

Таким чином, робота швидкісної мішалки здатна у 7−8 разів активізувати масообмін саме на початку процесу гідратоутворення, що може мати позитивний вплив на технологію синтезу газових гідратів. Очевидно, що головним засобом інтенсифікації масообміну є газові бульбашки.

4.5. Застосування ПАР для інтенсифікації масообмінних процесів на міжфазній поверхні

Застосовуючи ПАР різних видів, можна суттєво змінювати силу поверхневого натягу на поверхні газової бульбашки. Експериментальні дослідження [4.4] показують, що зменшення сил поверхневого натягу суттєво впливає на швидкість формування газового гідрату та підвищує його газоємність.

Експериментально встановлено, що найкращі результати щодо гідратоутворення спостерігаються при застосуванні ПАР, яка являє собою гель, до складу котрого входить суміш оксиду лаураміну (неіоногенна ПАР) у кількості 5 % з лауретсульфатом натрію (аніонна ПАР) у кількості 10 %. Особливістю такої суміші є утворення стійкої піни навіть у воді з температурою, близькою до 0 °С. Для визначення поверхневого натягу при різній концентрації ПАР було застосовано сталагмометричний метод вимірювання.

Вимірювання поверхневого натягу сталагмометричним методом ґрунтується на тому, що в момент відриву краплі, яка витікає з круглого отвору, вага її дорівнює силі поверхневого натягу. Сталагмометр – це товстостінна капілярна трубка, що має розширення посередині. На рівні середини розширення нанесено поділку. У дослідах був застосований сталагмометр, конструкція і загальний вигляд якого показані на рис. 4.31.

Методика визначення поверхневого натягу така. Сталагмометр промивають декілька разів дистильованою водою, заповнюють дистильованою водою до мітки і визначають час, за який падає 30 крапель. Такі ж вимірювання виконують для розчинів ПАР, починаючи з розчину з найменшою концентрацією ПАР.

Поверхневий натяг обчислювався зі співвідношення

$$\sigma = \sigma_o \frac{z}{z_o}, \tag{4.26}$$

де σ_o і z_o – поверхневий натяг і час падіння 30 крапель дистильованої води; σ і z – поверхневий натяг і час падіння 30 крапель досліджуваного розчину. Коефіцієнт поверхневого натягу води на межі «вода-повітря» при +20 °С, σ_o=0,073 Н/м, при 0 °С, $\sigma = 0{,}074$ Н/м може апроксимуватися функцією, яка враховує вплив температури,

$$\sigma_{(t)} = 0{,}131\left(1 - \frac{T}{T_{cr}}\right), \tag{4.27}$$

де $T_{cr} = 647{,}2\,K$ – температура критичної точки води.

Для кожної концентрації ПАР виконано 10 дослідів і визначено середнє значення часу падіння крапель. Результати вимірювання занесено в таблицю Г.4 (додаток Г) та побудовано графік, рис. 4.32.

Максимальна концентрація ПАР 0,2 %. Апроксимаційна формула для визначення часу падіння крапель

$$\frac{z}{z_o} = 0,3 + 0,7e^{-28,75C_V}, \tag{4.28}$$

де *Cv* – концентрація ПАР, %.

З урахуванням поправки на температуру сила поверхневого натягу визначається за формулою, Н/м,

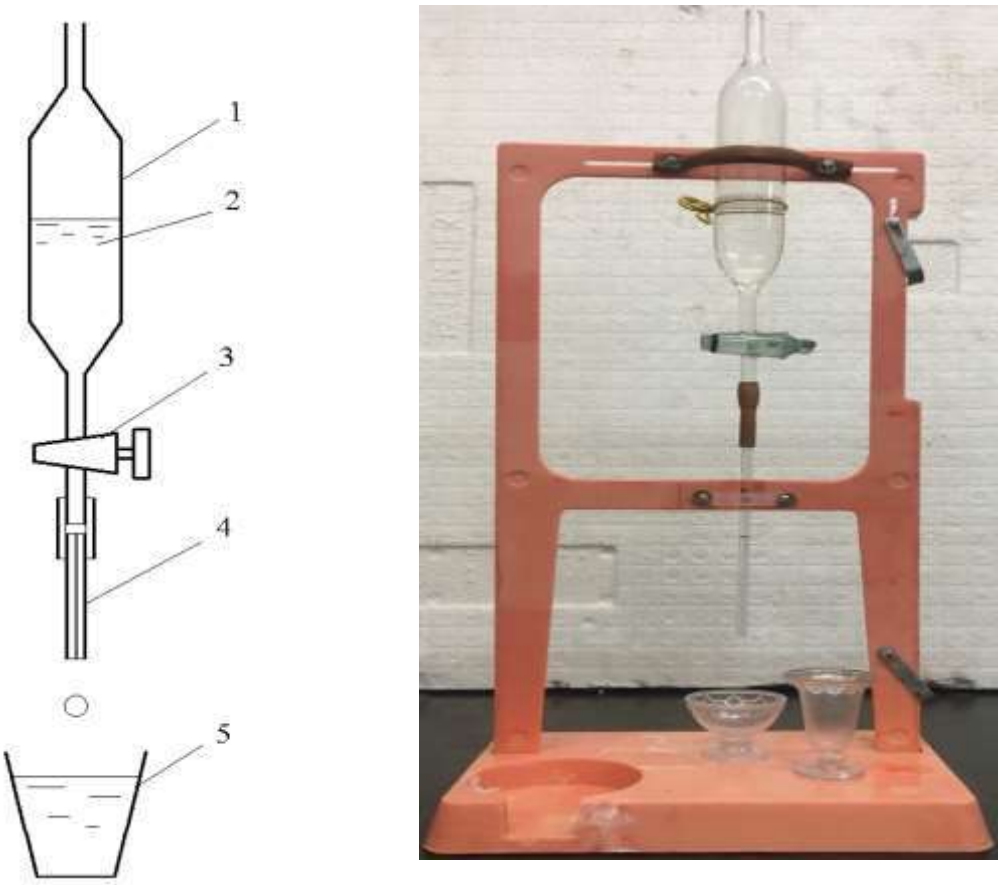
$$\sigma_{(t,C)} = 0.131\left(1 - \frac{T}{647,2}\right)\left(0,3 + 0,7e^{-28,75C_v}\right). \tag{4.29}$$

Аналіз результатів експериментальних досліджень показав, що коефіцієнт поверхневого натягу поверхні води змінюється в межах від 0,073 до 0,021 Н/м при зміні концентрації ПАР у межах 0÷0,2 %. Отримані дані свідчать, що основне зниження поверхневого натягу відбувається при концентрації ПАР до 0,1 %. Подальше збільшення концентрації ПАР мало позначається на значенні коефіцієнта поверхневого натягу.

Дослідження впливу ПАР на формування гідрату

Зменшення поверхневого натягу при додаванні ПАР у воду сприяє утворенню великої кількості маленьких бульбашок, рис. 4.33. При цьому різко зростає площа тепло- та масообмінної поверхні.

Застосування ПАР під час роботи повільних мішалок не виявили помітної різниці в інтенсивності масообмінних процесів. Очевидно, відсутність бульбашок при повільному перемішуванні не дозволила отримати позитивний ефект від застосування ПАР. Для порівняння результати експерименту з масообміну при роботі швидкісної мішалки для різних концентрацій ПАР показано на рис. 4.34. а. Кожна лінія на діаграмі відповідає одному досліду.



а б

Рис. 4.31. Схема сталагмометра (а) та його загальний вигляд (б):

1 – ємність з поділкою; 2 – досліджувана рідина; 3 – кран; 4 – змінна капілярна трубка; 5 – ємність для крапель рідини

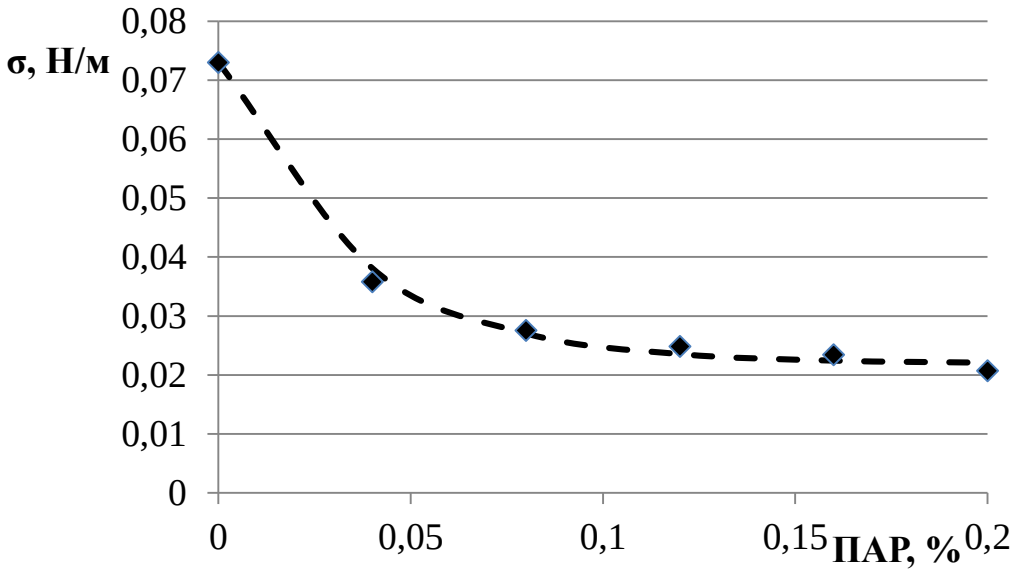
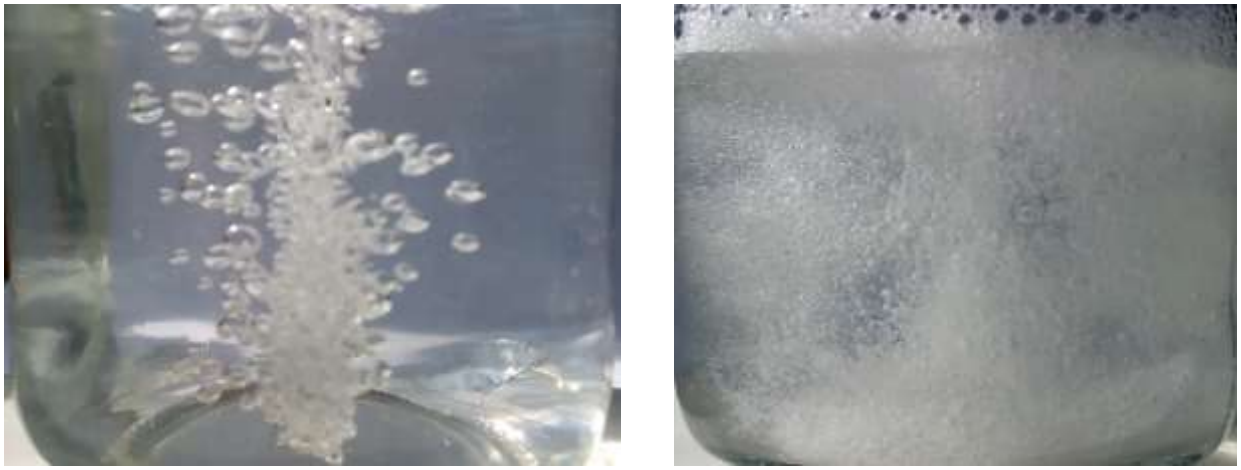


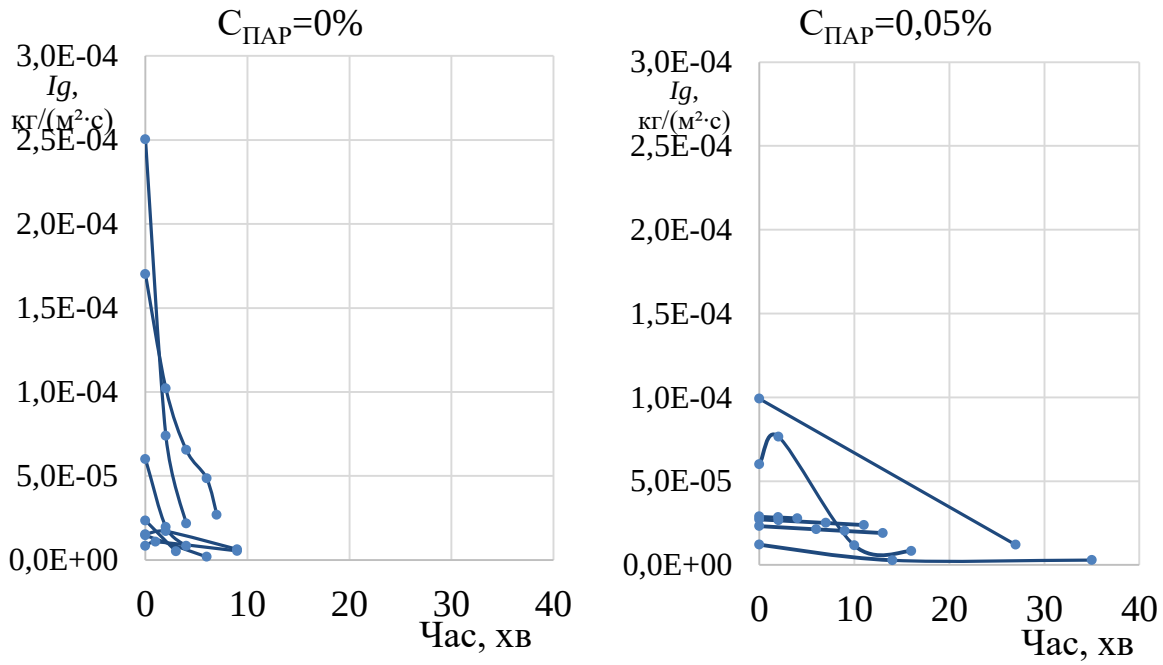
Рис. 4.32. Поверхневий натяг залежно від концентрації ПАР у воді

При роботі швидкісних мішалок максимальна інтенсифікація масообміну при застосуванні ПАР виявилася меншою у 2–2,5 рази, ніж для дистильованої води, рис. 4.34, а, б. Проте встановлено, що за рахунок збільшення часу існування бульбашок газу різних розмірів при застосуванні ПАР тривалість періоду інтенсифікації швидкісної мішалки втричі перевищує цей період для дистильованої води, рис. 4.34, б.



а б

Рис. 4.33. Бульбашки, які утворюються при подачі струменя води у воду: а – без ПАР; б – з ПАР



а **б**

Рис. 4.34. Динаміка масообміну в реакторі одразу після вимкнення швидкісної мішалки при різній концентрації ПАР: а– $C_{ПАР}$=0 %; б– $C_{ПАР}$=0,05 %

Таким чином, результати дослідів переконливо доводять, що головним механізмом активації масообміну при застосуванні ПАР є збільшення тривалості існування малих бульбашок газу у воді.

4.6. Висновки до розділу 4

1. Результати експериментальних досліджень показують різке сповільнення масообмінних процесів на міжфазній поверхні «газ–вода» при входженні термобаричних умов у зону існування газових гідратів. Причиною цього явища є утворення ГГ кірки, яку необхідно руйнувати для прискорення масообміну.

2. Для інтенсифікації масообміну в області гідратоутворення розглянуто застосування низькооборотних мішалок з розташуванням робочого колеса під дзеркалом води. Порівняно з вільною дифузією використання низькооборотних механічних мішалок у десятки разів прискорює масообмінні процеси на межі поділу фаз. Однак, цей ефект проявляється лише при тривалому перемішуванні (більше 12 годин). Завдяки теплонадходженням від електродвигуна у перші 8 годин питома інтенсивність масообміну навіть менша, ніж для режиму вільної дифузії.

3. Розташування робочого колеса мішалки на поверхні поділу фаз дозволяє інтенсифікувати масообмінні процеси у 2–3 рази порівняно із заглибленим розміщенням. Проте в зоні гідратоутворення масообмін усе одно суттєво сповільнюється, а підвищена напруга на двигуні призводить до збільшення теплонадходжень та нагрівання газу всередині реактора.

4. Таким чином, застосування повільних механічних мішалок можливе, однак для усунення теплонадходжень від електродвигуна необхідне використання магнітної муфти для передачі зусилля на робоче колесо. Це призведе до ускладнення конструкції та підвищення її вартості. Також важливою проблемою повільних мішалок є мала площа поверхні масообміну. Тому їх переваги порівняно з вільною дифузією проявляються лише при тривалому перемішуванні рідини.

5. Порівняно з режимом вільної дифузії застосування швидкісної мішалки дозволяє збільшити інтенсивність масообміну приблизно у 7–8 разів, проте цей ефект спостерігається лише протягом перших двох годин. Результати дослідження свідчать, що ефект інтенсифікації масообміну досягається за

рахунок збільшення площі міжфазної поверхні при утворенні великої кількості бульбашок газу. Вимірювання показують, що одразу після вимкнення швидкісної мішалки відбувається різке зменшення інтенсивності масообміну. Причиною цього є зменшення кількості бульбашок після вимкнення мішалки. Одним із способів уникнення цього явища є додавання у воду поверхнево-активних речовин.

6. Результати досліджень застосування ПАР для швидкісних диспергаторів показують їх подвійну дію: 1) підвищення концентрації ПАР на міжфазній поверхні зменшує питому інтенсивність масообміну; 2) спостерігається збільшення площі міжфазної поверхні за рахунок подовження часу існування бульбашок різного розміру. Кращі результати отримуємо, застосовуючи ПАР до швидкісних мішалок, проте вони також не дозволяють повністю використати потенціал ПАР для активізації масообміну. Причиною цього є мала кількість бульбашок газу з діаметрами, меншими ніж 1 мм.

У роботах [4.1-4.4] автором описано конструктивні особливості дослідних установок та результати експериментальних досліджень масообмінних процесів в умовах кристалізації газогідратів на різних міжфазних поверхнях: нерухома горизонтальна площина, в умовах перемішування глибинних та поверхневих шарів рідини, при утворенні бульбашок в швидкісній мішалці.

Список використаних джерел до розділу 4

4.1. Кутний Б.А. Термодинамічні основи синтезу газових гідратів: монографія. Івано-Франківськ: видавництво ІФНТУНГ, 2019. – 230 с.

4.2. Kutnyi B. Results of experimental studies into the dynamics of mass-exchange processes during synthesis of propane hydrate. / B. Kutnyi, A. Pavlenko, Y. Holik // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – №4.– P. 16 – 24.

4.3. Kutnyi B. Experimental researches of the mass-exchange processes dynamics in the propane hydrate synthesis/ B. Kutnyi, A. Pavlenko // Journal of New Technologies in Environmental Science. – 2019. – №3/2. – P.76–83.

4.4. Abdullah N. Influence of external factors on the process of hydrates development in laboratory conditions [Електронний ресурс] / N. Abdullah, B. Kutnyi // Technology audit and production reserves. – 2018. – №4/1(42). – P. 39 – 45.

РОЗДІЛ 5
ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РІЗНОМАНІТНИХ ФАКТОРІВ НА УТВОРЕННЯ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

Розуміння впливу різноманітних факторів на процес гідратоутворення дозволяє відбирати найбільш вирішальні з них та прогнозувати перебіг тепломасообмінних процесів. Це важливо для проектування технологічного обладнання й оптимізації його параметрів. До переліку головних факторів впливу на гідратоутворення можна віднести: термобаричні умови [5.1–5.10], розмір бульбашок [5.11–5.15], концентрацію ПАР [5.16–5.20] і склад газової суміші [5.21–5.25].

Відомо, що термобаричні умови визначають зону існування газових гідратів, тому їх вплив є вирішальним. Для кількісного аналізу впливу факторів на швидкість утворення газових гідратів розглянемо такі параметри: температура газу, температура рідини та тиск у системі «рідина-газ» [5.26]. Дослідження впливу цих факторів виконано методом математичного моделювання. Обчислення виконувалися за допомогою комп'ютерної програми RELEY5 (додаток Е).

5.1. Вплив початкової температури газу

Розрахунки виконано на прикладі бульбашки метану діаметром 1 мм у воді із температурою +5 °С. У дослідах температура газу змінювалася від початку гідратоутворення до температури замерзання води на поверхні бульбашки метану. Таким чином, розрахунки виконано за таких початкових температур газу в бульбашці: +6, +5, 0, -5 та -10 °С. Температура рівноважного стану гідрату метану +5,5 °С. На рис. 5.1 зображено графіки температур газової суміші з різними початковими температурами.

Якщо газ має температуру (+6 °С), вищу за температуру рівноважного стану, то спочатку відбувається його охолодження і спостерігається невелика

осциляція, яка швидко затухає. Зокрема, при заданій температурі газу всередині бульбашки +6 °С період охолодження триває близько 100 мкс.

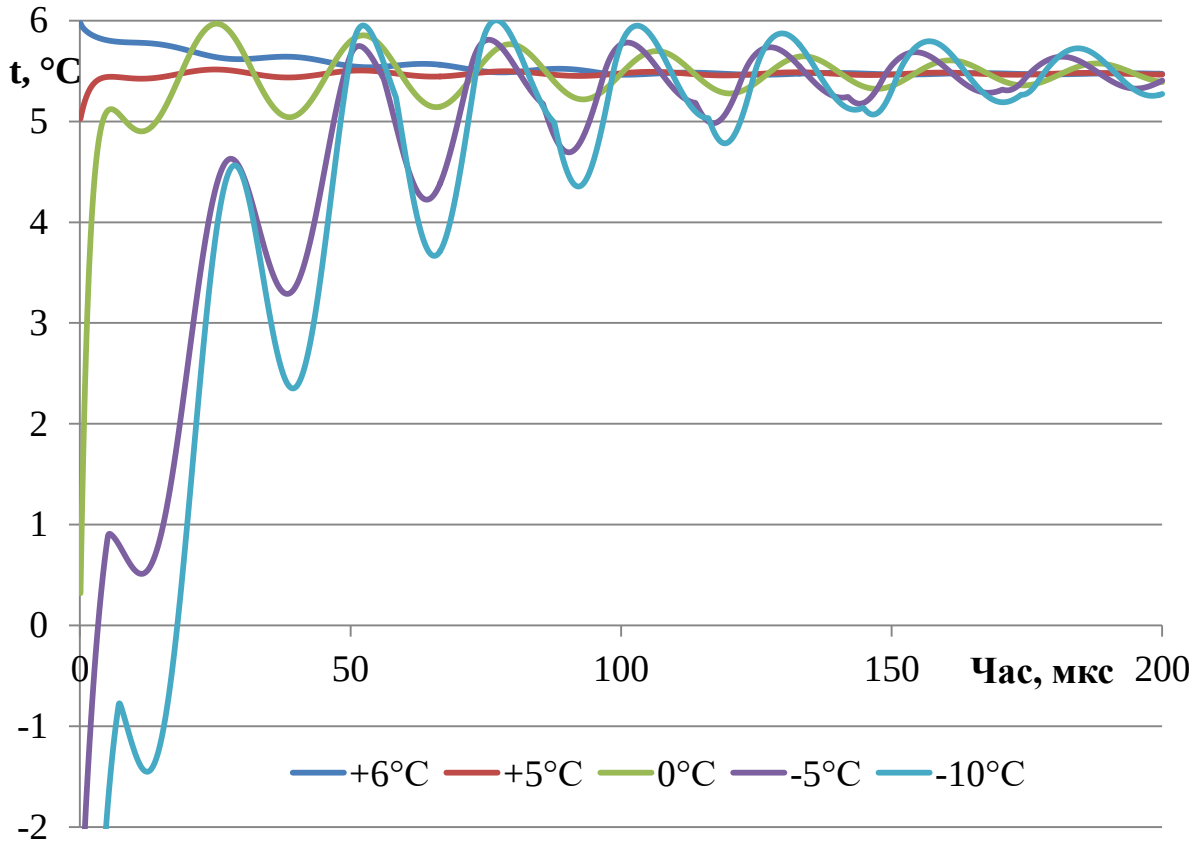


Рис. 5.1. Температура газу в бульбашці

При початковій температурі газу +5 °С спостерігається початкове нагрівання й невеликі осциляції. Наступна лінія побудована для температури газу 0 °С. Спершу відбувається швидке нагрівання, і температура газу стрімко підіймається на 5 °С за 5 мкс. Потім починається згасаючий коливальний процес, який триває більше 200 мкс. Процес нагрівання газу з початкової температури -5 °С триває близько 50 мкс, амплітуда коливань температури вдвічі перевищує амплітуду коливань за початкової температури газу 0 °С. При подачі в бульбашку газу, охолодженого до температури -10 °С, процеси відбуваються аналогічним чином, але амплітуда коливань температури збільшується ще у 1,5 рази.

Температура шарів рідини має велике значення для процесу гідратоутворення на міжфазній поверхні бульбашки. При температурі газу +6 °С спочатку відбувається швидке прогрівання найближчих до поверхні бульбашки шарів рідини, рис. 5.2. Потім спостерігаємо поступове охолодження шарів рідини до температури гідратоутворення. На процес охолодження накладається згасаючий коливальний процес. За 200 мкс теплова хвиля проникає у воду на 2,4 % радіуса бульбашки, що відповідає глибині 12 мкм. На рис. 5.3 показано процес гідратоутворення при надлишковій температурі газу. Видно, що гідрат починає утворюватися лише після достатнього охолодження газу в бульбашці, й у таких умовах його кількість дуже мала.

При зниженні температури газу в бульбашці ситуація кардинально змінюється. На рис. 5.4 показано температурний режим при початковій температурі 0 °С. За рахунок теплонадходжень при утворенні гідрату температура поверхні бульбашки зростає до 5,4÷5,6 °С. Кількість утвореного гідрату значно збільшується (рис. 5.5), проте гідрат утворюється лише в першому і найбільш тонкому шарі води. Його товщина становить приблизно 0,04 % радіуса бульбашки (0,2 мкм). Крім того, під час осциляцій газогідрат може частково (дисоціювати) розкладатися.

Для утворення гідрату в глибших шарах рідини потрібно охолоджувати газ. Результати розрахунку при температурі -5 °С показано на рис. 5.6. Результати математичного моделювання показують, що, незважаючи на теплонадходження від синтезованого гідрату, біля поверхні бульбашки спостерігаються значні періодичні зниження температури шарів рідини. Разом з тим коливальний процес практично затухає за 200 мкс. Утворення гідрату показано на рис. 5.7. У гідратоутворенні беруть участь з 1-го по 3-й розрахункові шари рідини. Причому перший та другий шари «промерзають» у перші 5 мкс, а для 3-го цей процес триває всі 200 мкс.

Гідратоутворення при початковій температурі -10 °С протікає схожим чином, рис. 5.8. Розрахунки показують, що 3-й шар промерзає більш інтенсивно,

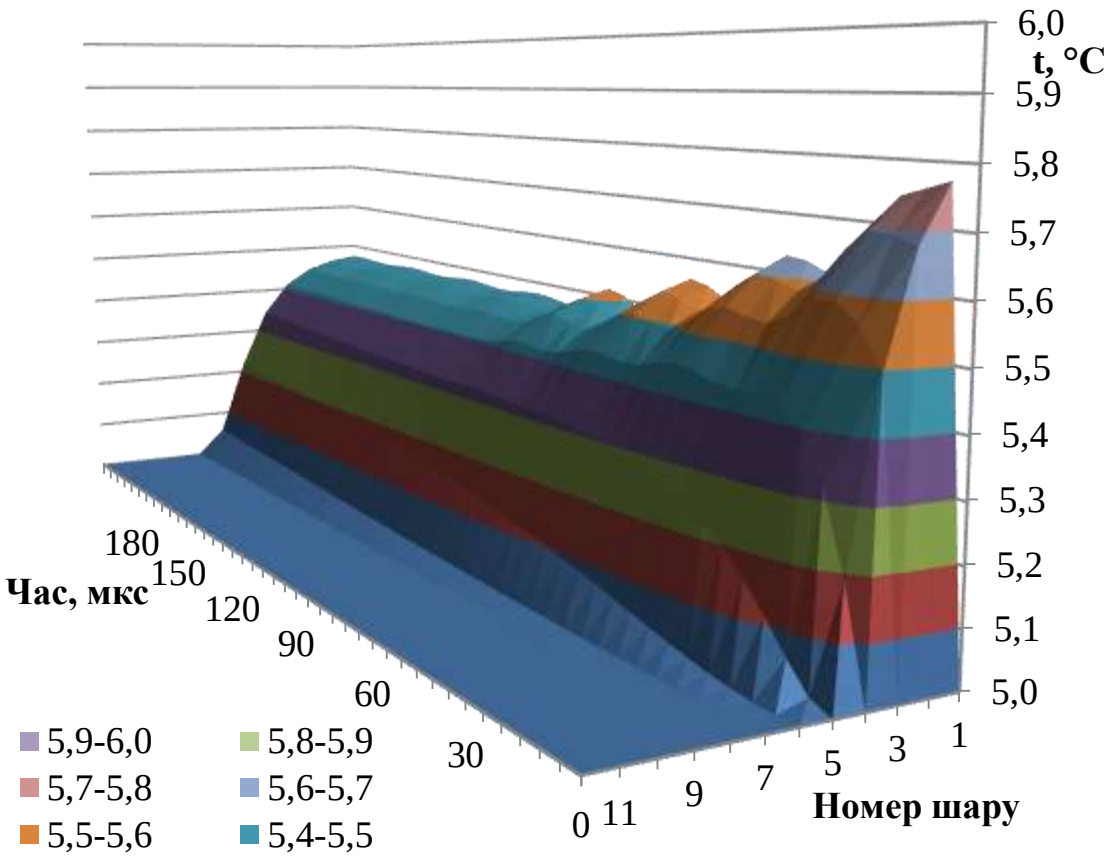


Рис. 5.2. Температура шарів рідини при початковій температурі газу +6 °С

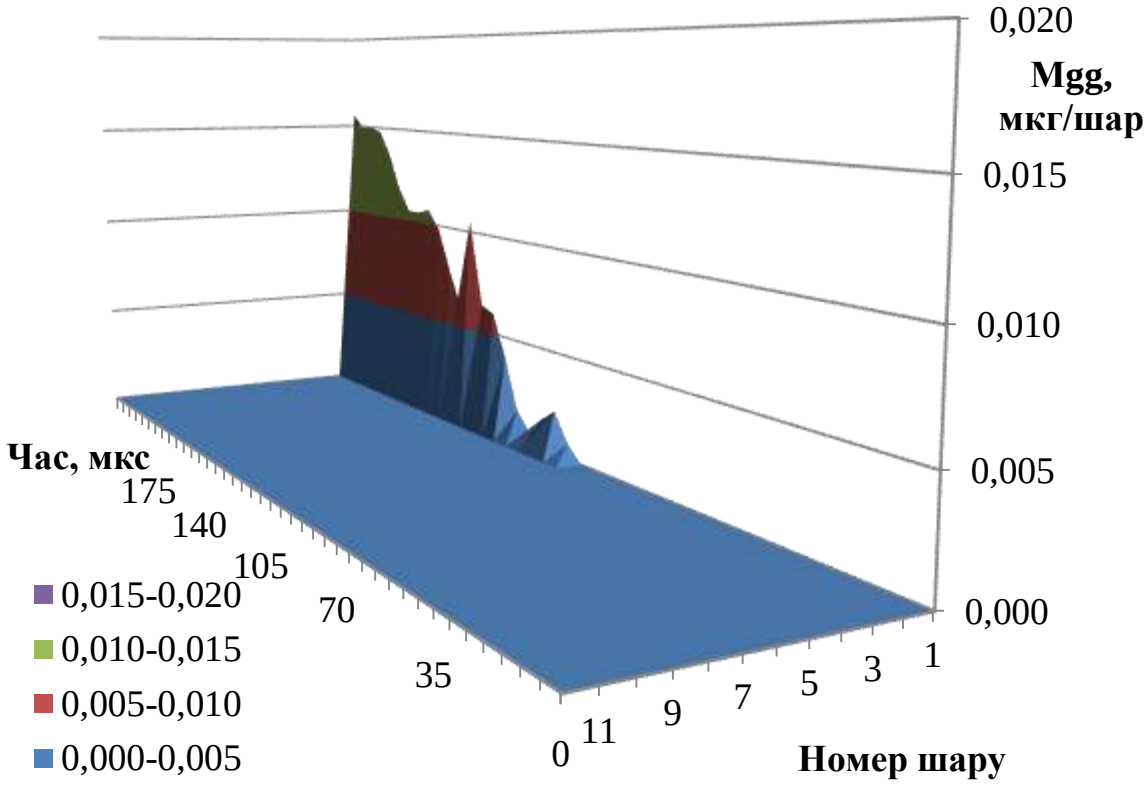


Рис. 5.3. Утворення гідрату при температурі +6 °С

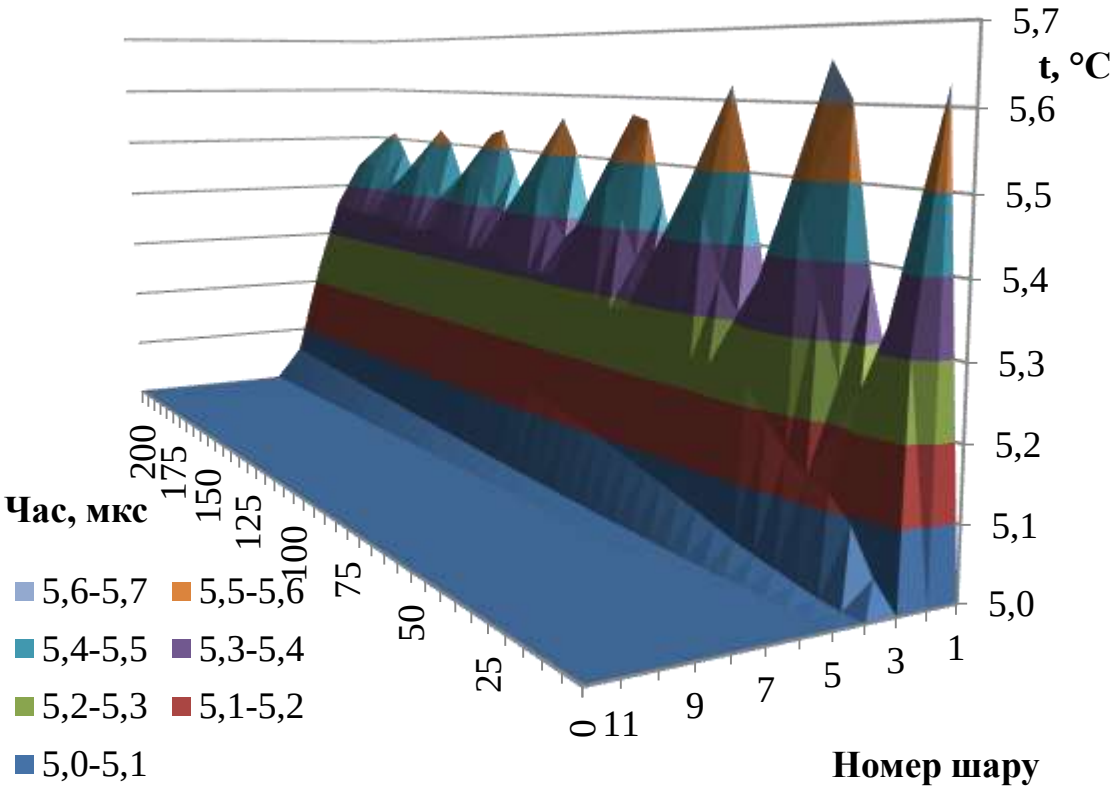


Рис. 5.4. Температура шарів води при початковій температурі газу 0 °С

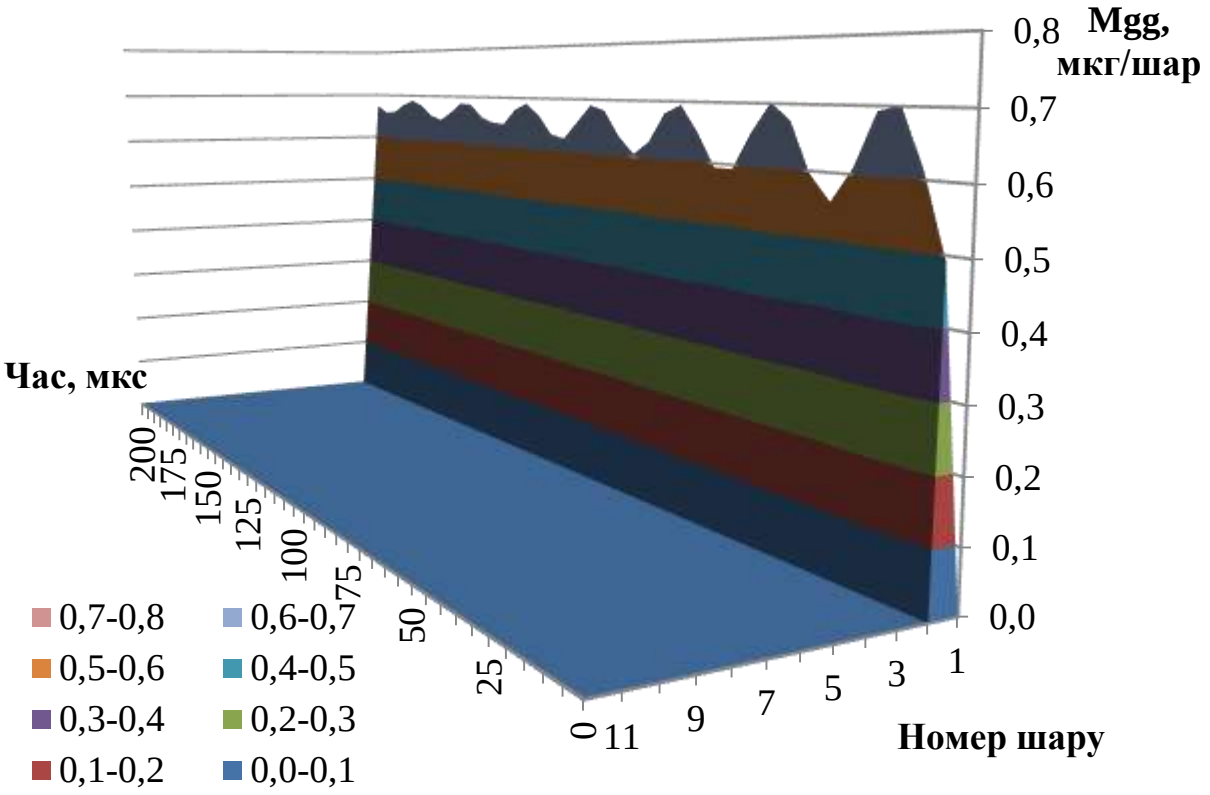


Рис. 5.5. Гідратоутворення при початковій температурі газу 0 °С

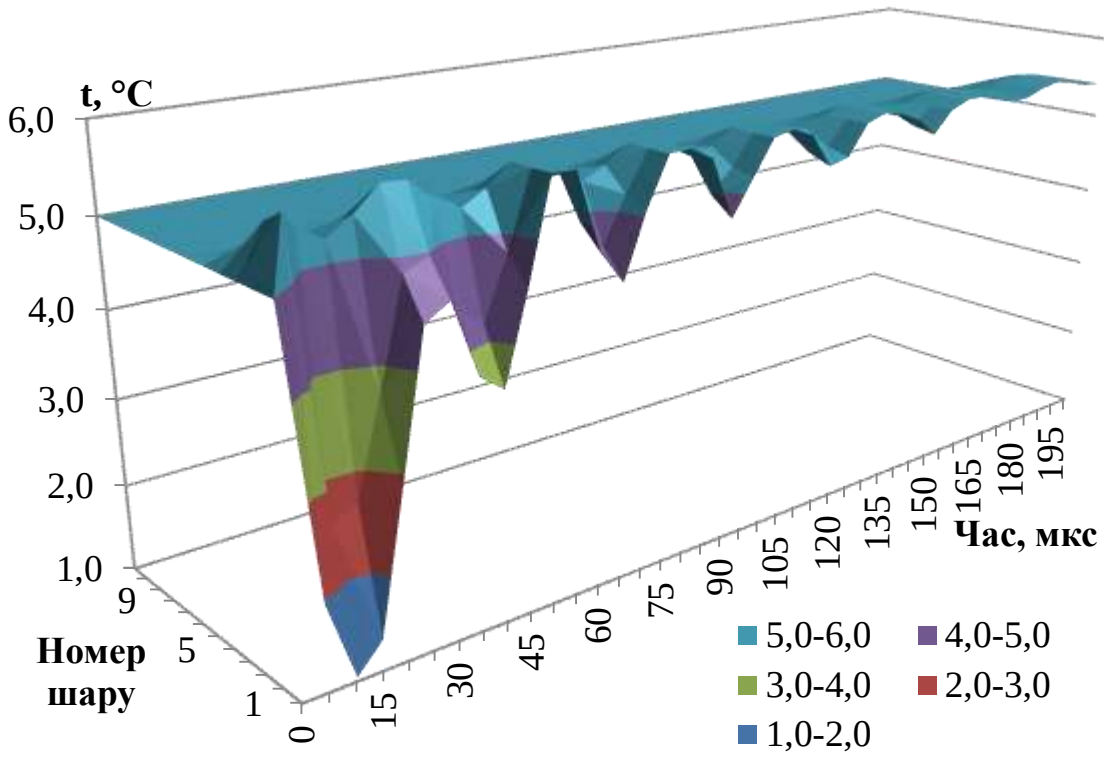


Рис. 5.6. Температура рідини при початковій температурі газу -5 °С

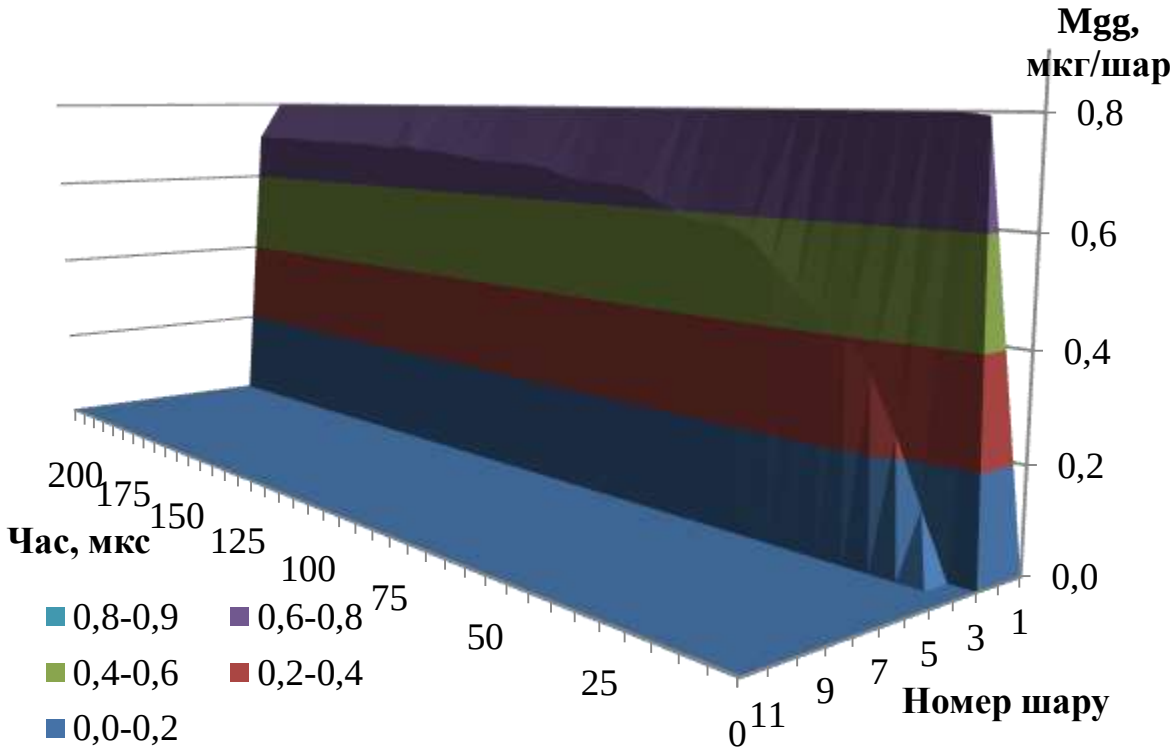


Рис. 5.7. Гідратоутворення при початковій температурі газу -5 °С

аніж у попередньому випадку, проте кількість гідрату збільшується мало.

Результати математичного моделювання свідчать, що на початку процесу гідратоутворення спостерігаються найбільші осциляції (згасаючі коливання) бульбашки. Пусковим механізмом для цих коливань є різниця температур між газопаровим середовищем бульбашки та температурою гідратоутворення, яка визначається тиском середовища. Під час гідратоутворення відбувається локальне підвищення температури рідини, а потім, за рахунок теплообміну, і газопарового середовища бульбашки. Зростання температури газу призводить до підвищення тиску бульбашки, і починається процес збільшення її діаметра.

Результати розрахунку загальної кількості гідрату, що утворюється на міжфазній поверхні бульбашки, наведено на рис. 5.9. Подальше збільшення температури газу в бульбашці вище +6 °С не приводить до утворення гідрату за 200 мкс, оскільки охолодження газу затягується на більший термін. У цілому, процес гідратоутворення може розпочатися лише при досягненні температури +5,5 °С. Чим вищою є початкова температура газу, тим пізніше розпочнеться процес гідратоутворення.

На рис. 5.9. видно, що при температурі газу +5 °С процес гідратоутворення починається практично одразу, і під час розігрівання бульбашки досягає максимальних значень. Кількість утвореного гідрату в цьому процесі приймемо за одиницю.

При початковій температурі газу 0 °С (на 5,5 °С нижче за температуру гідратоутворення) на ділянці розігріву газу в бульбашці спостерігаємо різке збільшення кількості гідрату, приблизно у 5,5 разів. Під час осциляцій середня швидкість утворення гідрату зменшується.

При початковій температурі газу -5 °С (на 10,5 °С нижче за температуру гідратоутворення) спостерігається збільшення кількості гідрату приблизно у 14 разів, рис. 5.10.

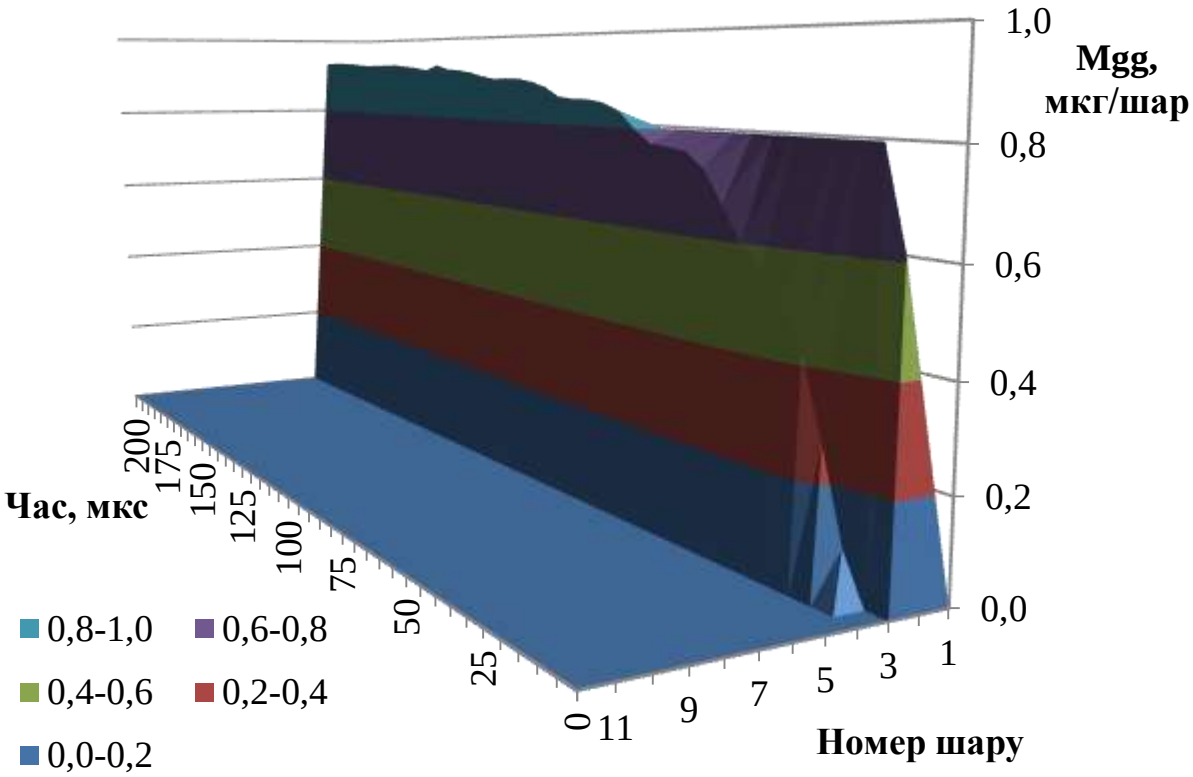


Рис. 5.8. Гідратоутворення при початковій температурі газу -10 °С

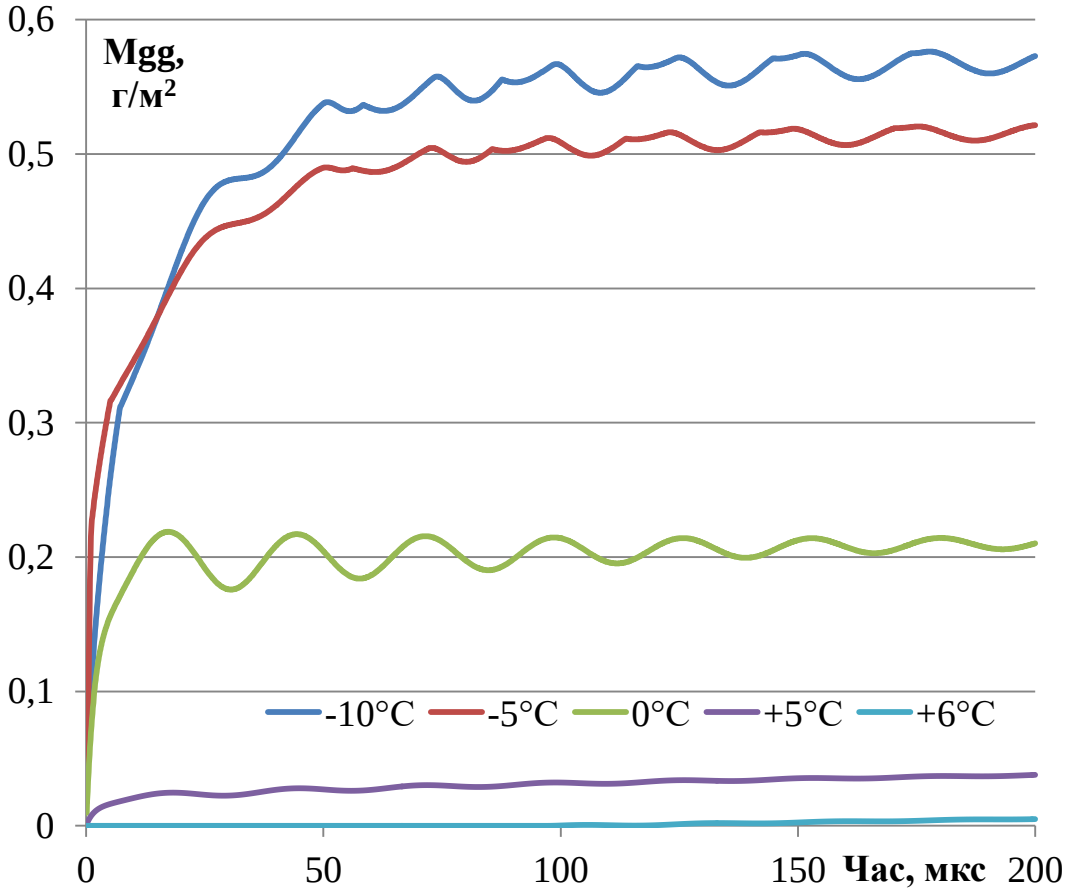


Рис. 5.9. Вплив початкової температури газу на процес гідратоутворення

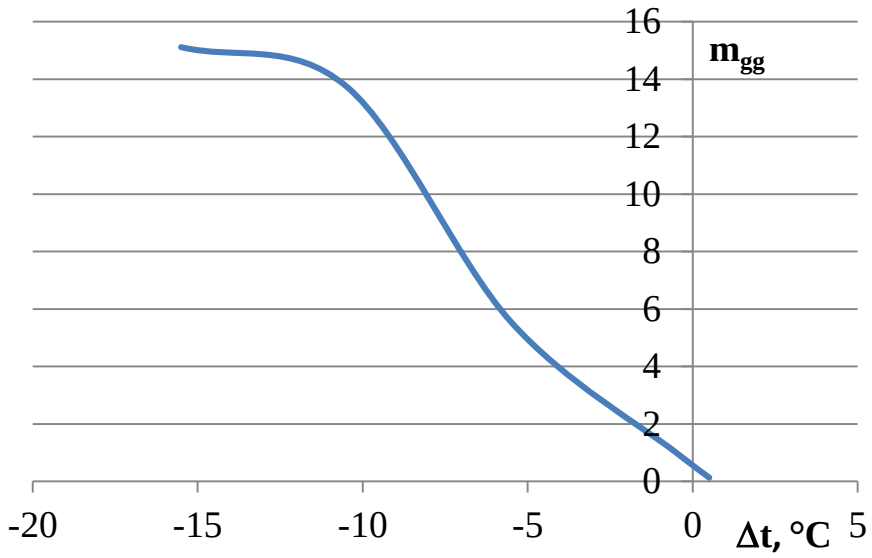


Рис. 5.10. Відносна кількість гідрату, що утворюється при різних значеннях охолодження метану в бульбашці діаметром 1 мм

При початковій температурі газу -10°С (на 15,5 °С нижче за температуру гідратоутворення) результати розрахунку показують, що кількості гідрату збільшується у 15 разів. Це свідчить, що охолодження газу до температур, нижчих за -5 °С, є малоефективним. Причиною неефективності подальшого охолодження є погіршення відведення теплоти із зони гідратоутворення.

Таким чином, максимальна швидкість утворення гідратів спостерігається у період прогрівання газу в бульбашці. Цей період є найбільш продуктивним, проте має малу тривалість 2÷40 мкс. Під час дії осциляцій також відбувається утворення гідрату, проте в окремі моменти часу може спостерігатися і його розклад. Особливо це помітно при не надто низьких температурах газу (+5÷0 °С). Поступово у в'язкій рідині осциляції згасають, і процес гідратоутворення підтримується за рахунок відведення теплоти у зовнішні шари рідини.

5.2. Аналіз впливу температури рідини на синтез гідрату

Розглянемо бульбашку метану у воді. Діаметр бульбашки 1 мм. Початкова температура газу +5 °С відповідає рівноважному стану. Температуру води

змінюватимемо в межах 0÷+5 °С. Для виконання розрахунків скористаємося комп'ютерною програмою RELEY5 (додаток Е).

Результати розрахунку радіуса бульбашки наведено на рис. 5.11, де спостерігаємо швидкозгасаючі коливання, амплітуда яких пропорційна зменшенню температури води. Радіус бульбашки змінюється у межах 1÷1,5 мкм, що становить 0,2–0,3 %.

Рис. 5.12 показує швидкість руху стінок бульбашки. Максимальна швидкість руху стінки бульбашки не перевищує 0,2 м/с.

На рис. 5.13 показано тиск газопарового середовища всередині бульбашки. Коливання тиску знаходяться в межах ±17 кПа (0,35 %).

Температуру парогазового середовища бульбашки показано на рис. 5.14. Спостерігається поступове охолодження бульбашки до температури гідратоутворення. Причому, чим нижча температура води, тим більшою є амплітуда коливань і нижчою температура газу.

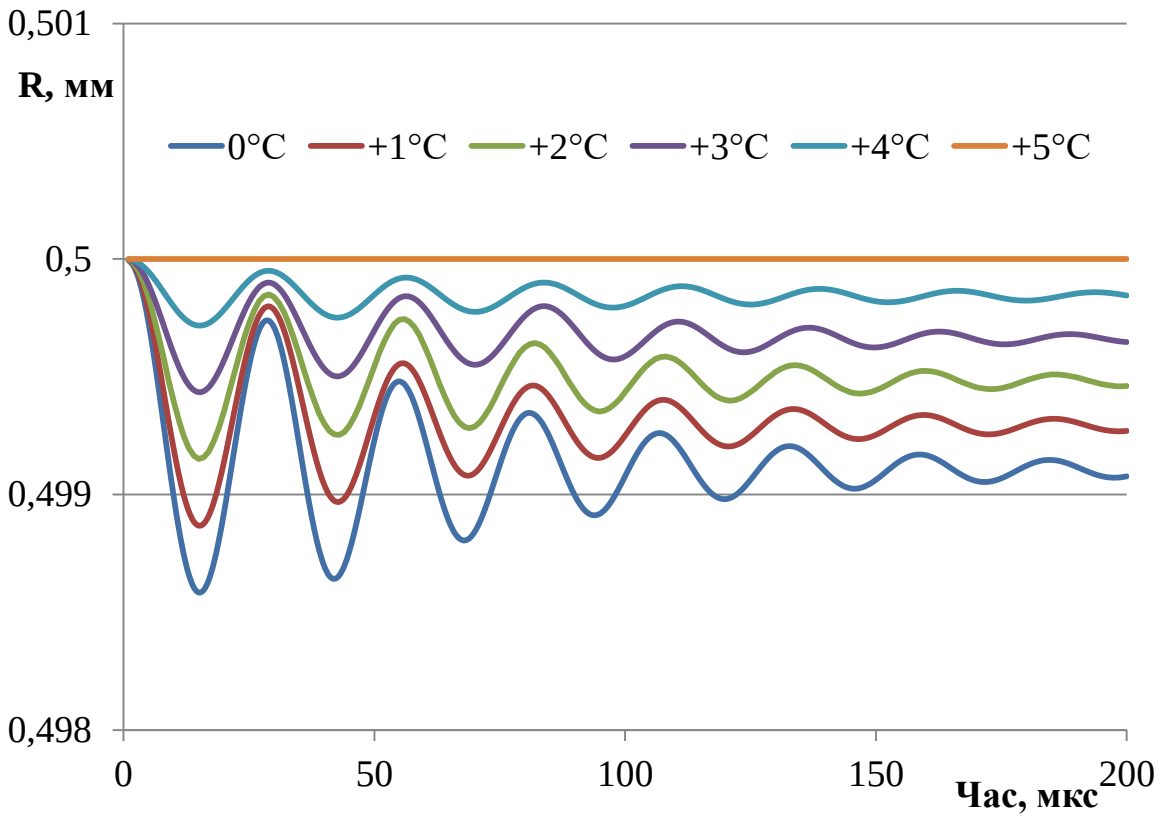


Рис. 5.11. Зміна радіуса бульбашки метану у воді з температурами від 0 до +5 °С

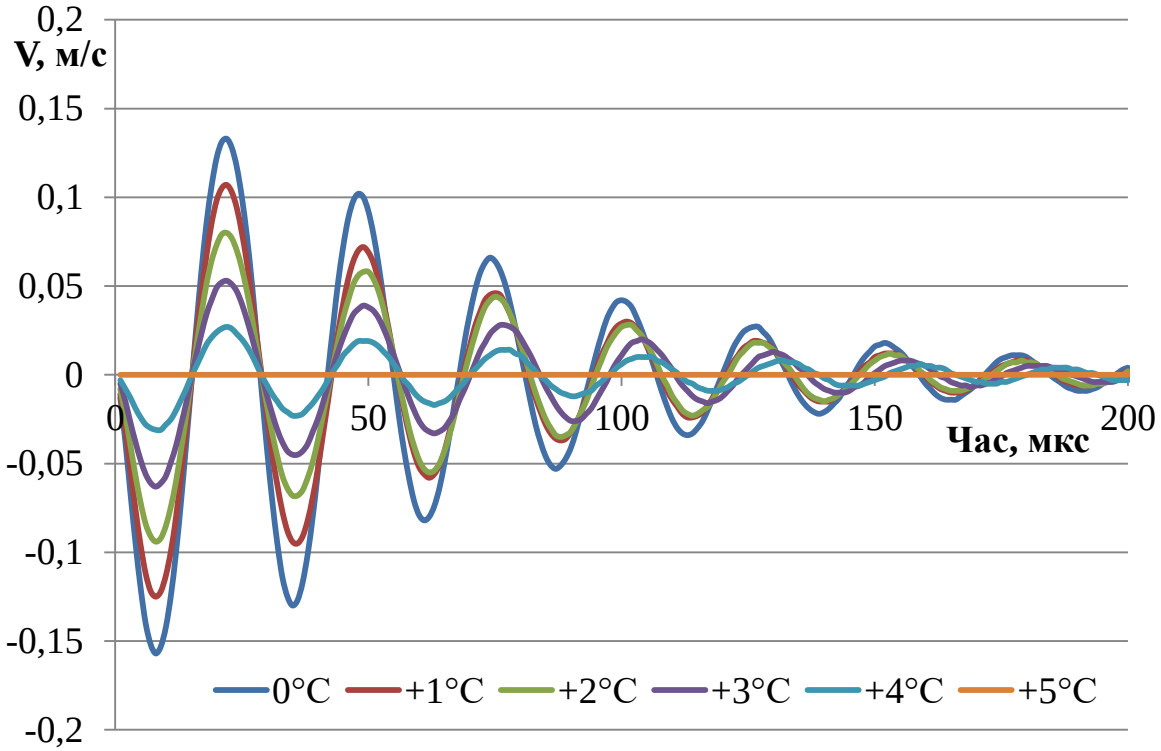


Рис. 5.12. Швидкість руху стінки метанової бульбашки діаметром 1 мм у воді з температурою 0÷ +5 °C

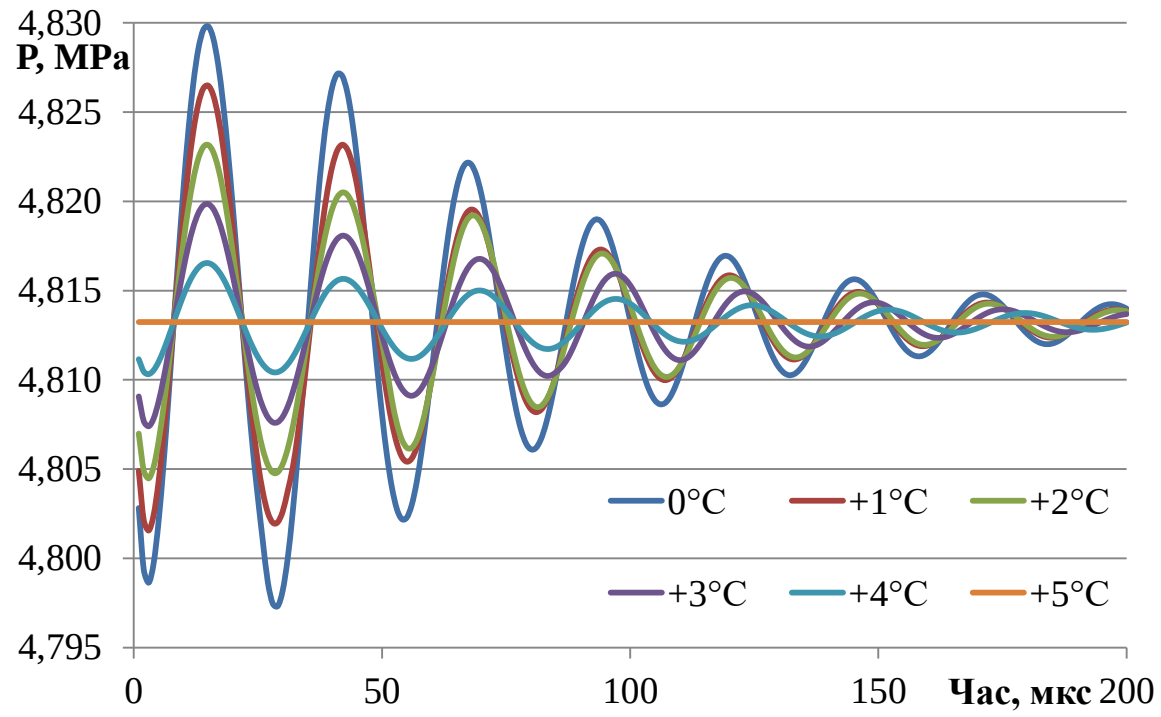


Рис. 5.13. Тиск парогазового середовища всередині бульбашки залежно від температури води

Постійна температура на поверхні бульбашки відповідає тривалості гідратоутворення у 1-му шарі рідини, рис. 5.15. Після заповнення цього шару гідратом спостерігаємо згасаючий коливальний процес поблизу температури гідратоутворення. При зниженні температури води на 5 °С температура поверхні зменшилася лише на 1 °С, що показує існування резервів для інтенсифікації синтезу гідратів. Засобами такої інтенсифікації може бути підвищення тиску чи зниження початкової температури газу в бульбашці.

Кількість гідрату, який утворюється на поверхні бульбашки метану при різній температурі води, показано на рис. 5.16. Через те, що початкова температура газу дорівнює рівноважній температурі утворення гідрату, інтенсивного гідратоутворення в початковий момент часу не спостерігається. У цьому випадку єдиним способом відведення теплоти гідратоутворення є теплопередача в рідині. Тому до 100 мкс утворення гідрату відбувається повільніше, ніж у випадку, розглянутому в підрозділі 5.1. Потім за рахунок того,

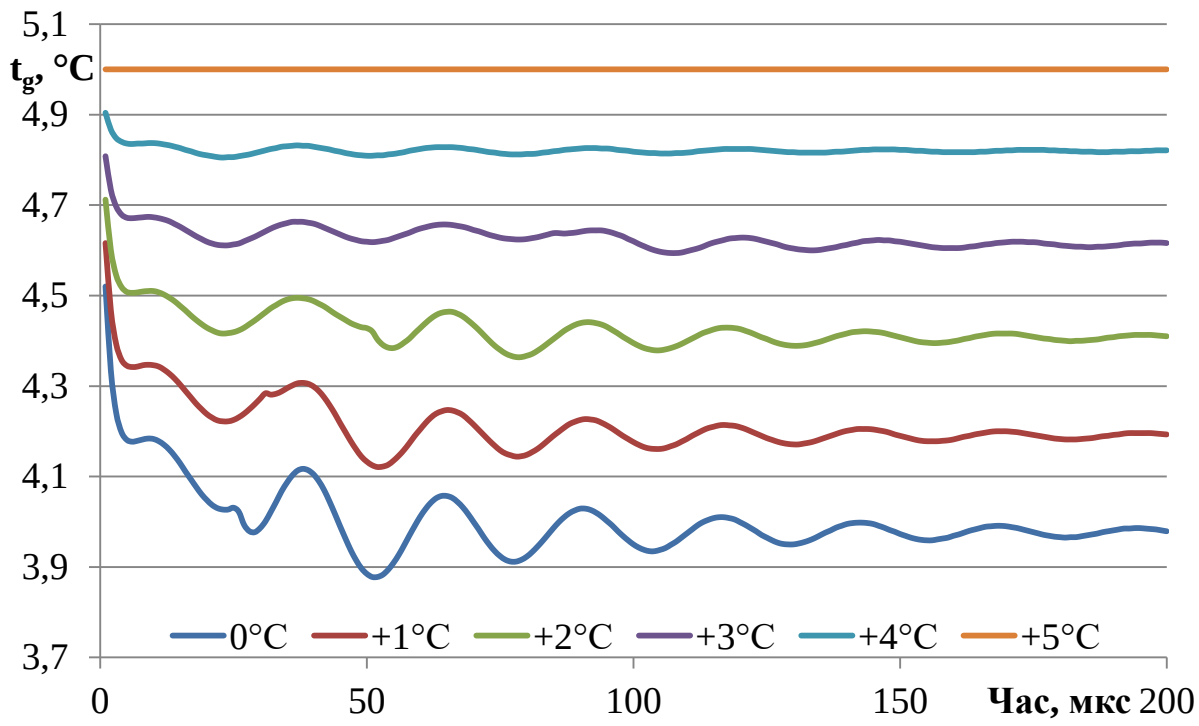


Рис. 5.14. Температура газового середовища бульбашки при різних температурах води

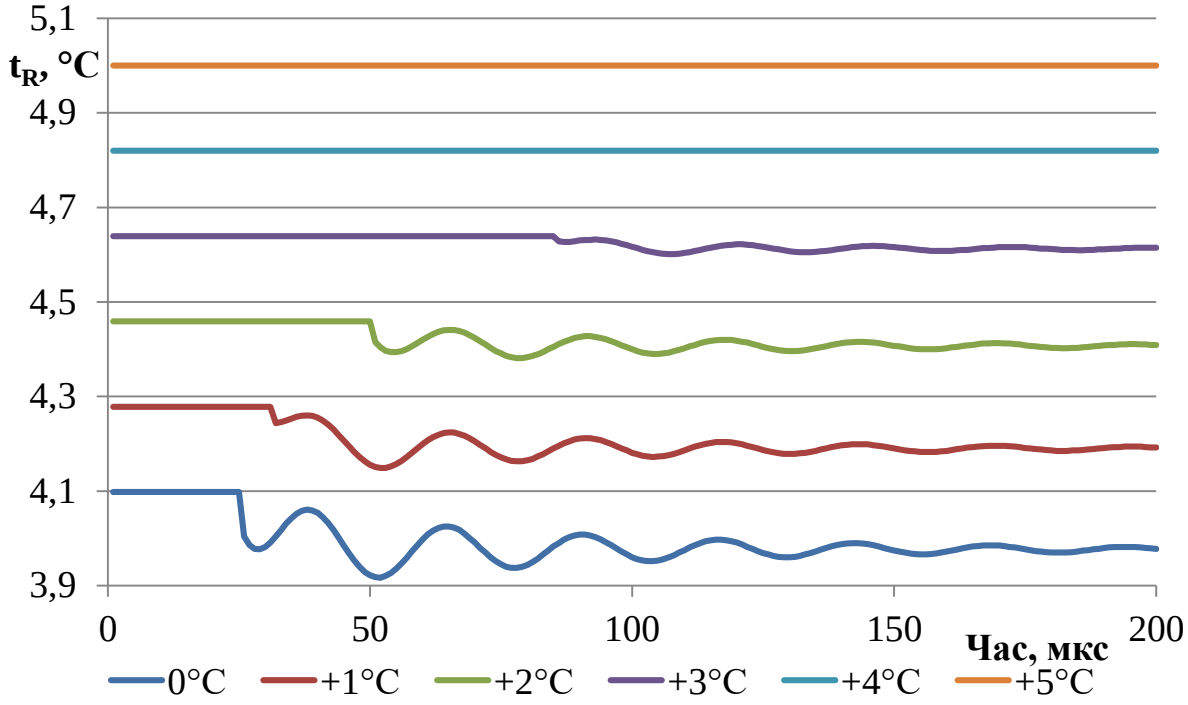


Рис. 5.15. Температура поверхні бульбашки газу у воді з температурами від 0 до +5 °C

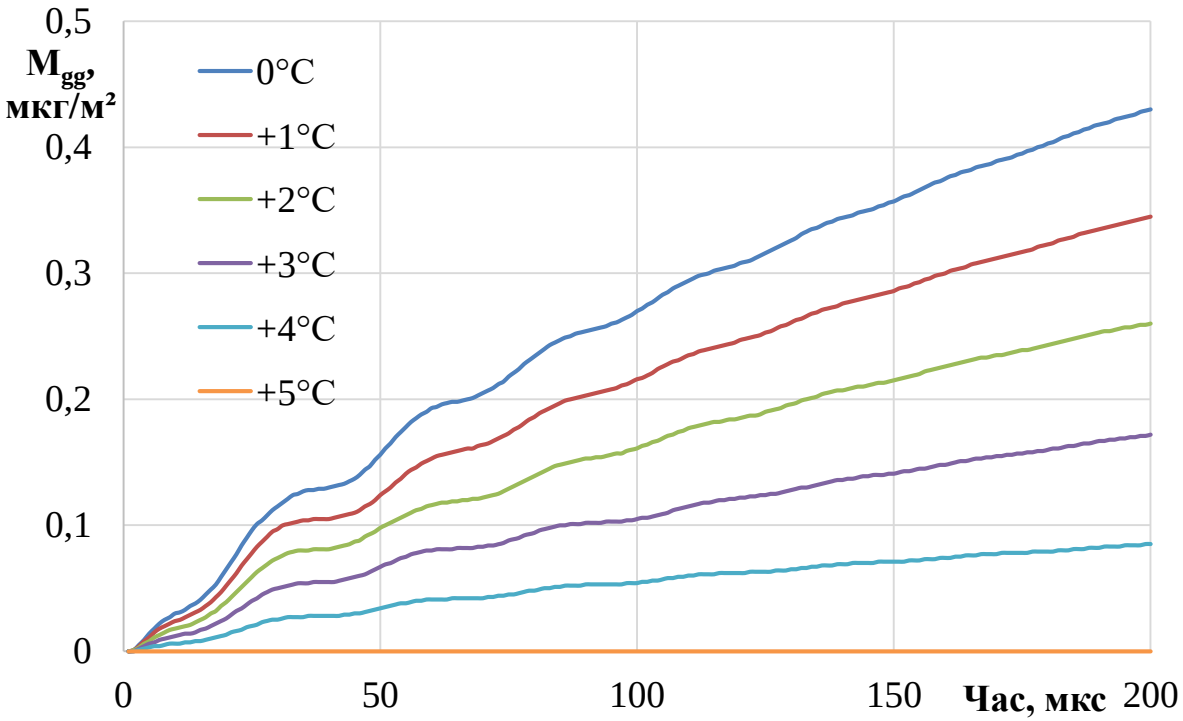


Рис. 5.16. Утворення гідрату при різних температурах води

що температура води нижча за температуру рівноважного стану гідрату, процес гідратоутворення продовжує відбуватися інтенсивніше, ніж це описано в підрозділі 5.1, де така різниця температур становить 0,5 °С.

Таким чином, результати розрахунку показують, що швидкість утворення гідрату зростає лінійно пропорційно до різниці температур рівноважного стану гідрату та температури води. З часом швидкість гідратоутворення поступово падає внаслідок погіршення теплообміну між зоною гідратоутворення і навколишніми шарами води.

5.3. Вплив тиску газу на синтез гідрату

Процес утворення гідрату починає відбуватися лише тоді, коли тиск газу перевищує мінімальне значення, характерне для цієї температури. Тиск газу є тим параметром, який безпосередньо впливає на ефективність процесу синтезу газових гідратів. Саме тому для оптимізації технологічного процесу гідратоутворення необхідно проаналізувати вплив ***тиску газу.***

Для аналізу інтенсивності процесу гідратоутворення, в умовах, коли тиск газу перевищує рівноважний для процесу гідратоутворення при цій температурі (P_0), було проведено ряд математичних експериментів на моделі. Вихідні дані для розрахунку аналогічні до даних, поданих у підрозділі 4.2. Розрахунки виконано для тисків: P_0, P_0+3, P_0+12, P_0+22 та P_0+32 бар. Результати розрахунку впливу тиску на рух стінок бульбашки наведено на рис. 5.17.

Рис. 5.17 показує, що з підвищенням тиску відбувається збільшення амплітуди коливань швидкості стінки бульбашки, а також трохи підвищується частота коливань. Затухання амплітуди коливань відбувається повільніше, адже збільшується кількість енергії, що її запасає бульбашка.

Осциляційні процеси призводять до коливань тиску газу в бульбашці, які показано на рис. 5.18, та температури її середовища (рис 5.19). Температура газу в бульбашці зростає майже пропорційно підвищенню тиску. Аналіз даних рис.

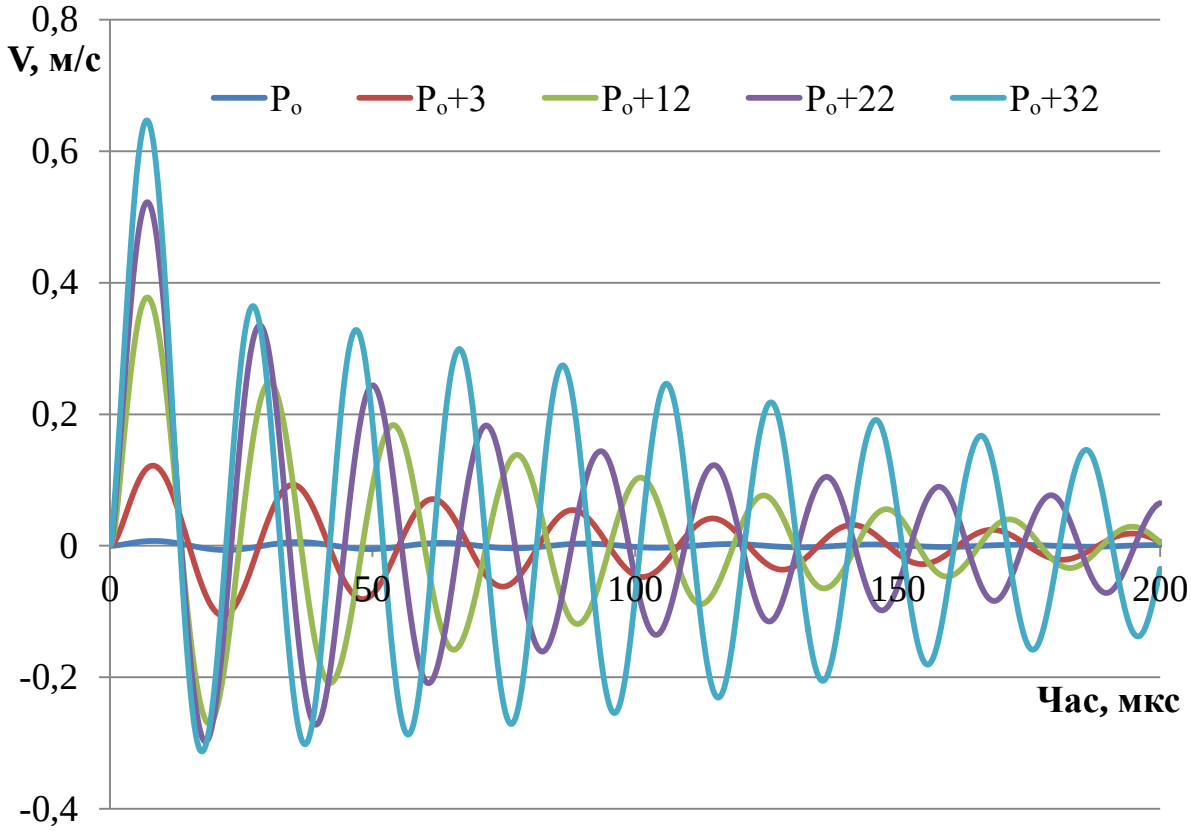


Рис. 5.17. Швидкість руху стінки бульбашки метану при різних тисках, бар

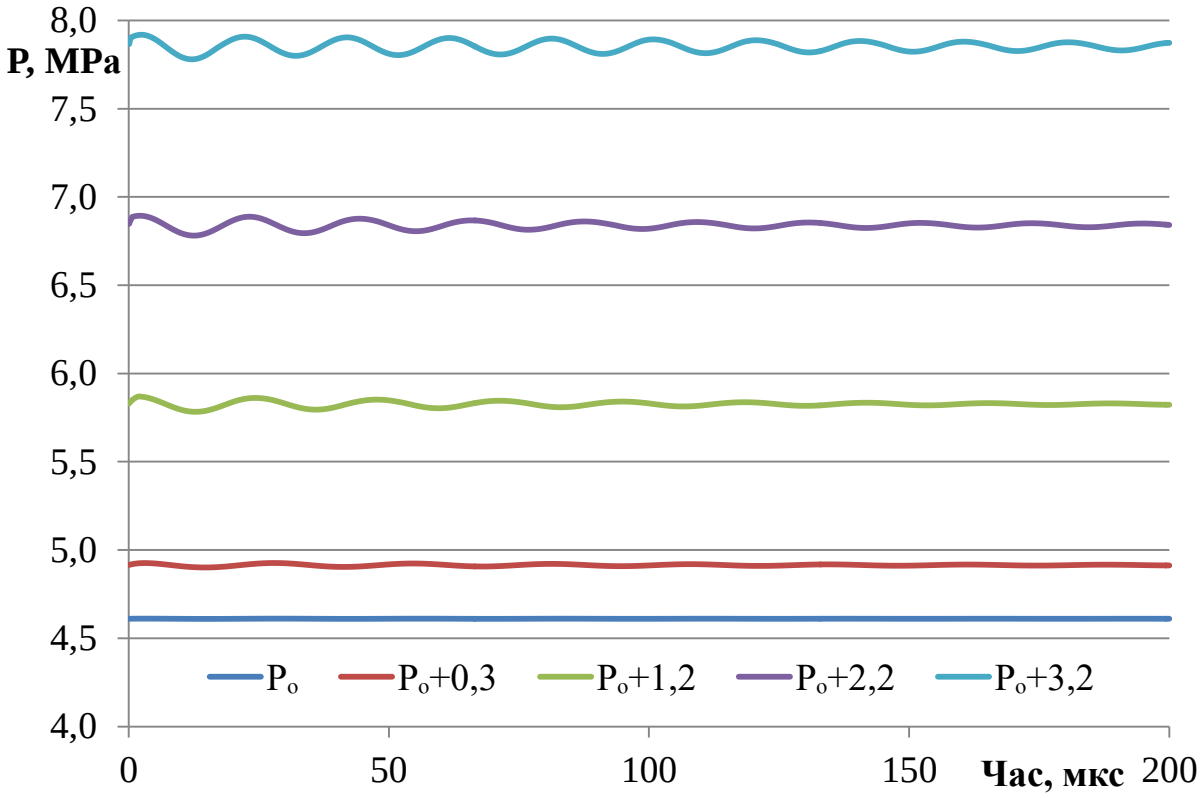


Рис. 5.18. Тиск газу в бульбашці

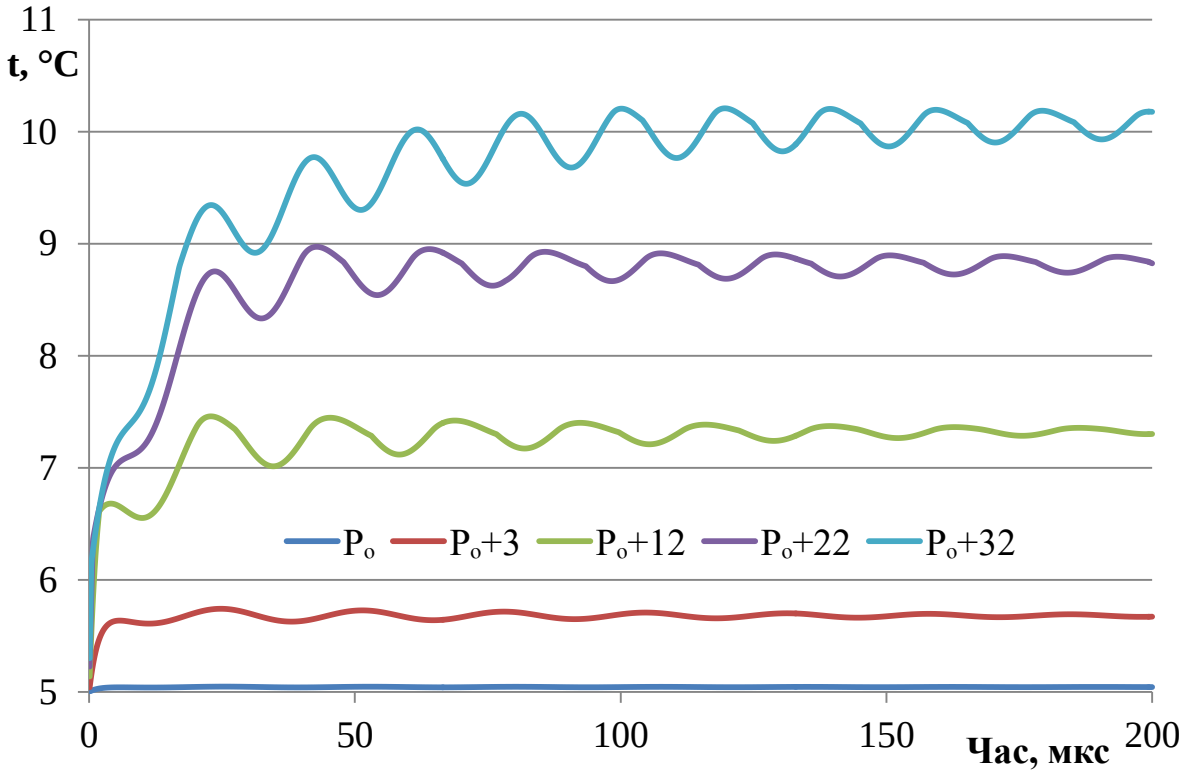


Рис. 5.19. Температура газу в бульбашці при різних тисках, бар

5.19 указує на те, що інтенсивне прогрівання газу в бульбашці триває лише 20–30 мкс.

Для аналізу температурних режимів рідини при різних тисках наведено графіки рис. 5.20 і 5.21. Початкова температура води +5 °С. Аналізуючи рис. 5.20 та 5.21, відмічаємо, що глибина проникнення теплової хвилі вглиб рідини практично не залежить від тиску і становить 2,5–3 % радіуса бульбашки (12÷15 мкм).

Питому кількість гідрату для різних тисків газу показано на рисунках 5.22–5.24. Результати розрахунку вказують на збільшення глибини гідратоутворення зі збільшенням тиску. Результати математичного моделювання гідратоутворення при різних тисках метану показано на рис. 5.25. З цього рисунка можна зробити висновок, що кількість утвореного гідрату зростає пропорційно тиску в системі «газ-вода».

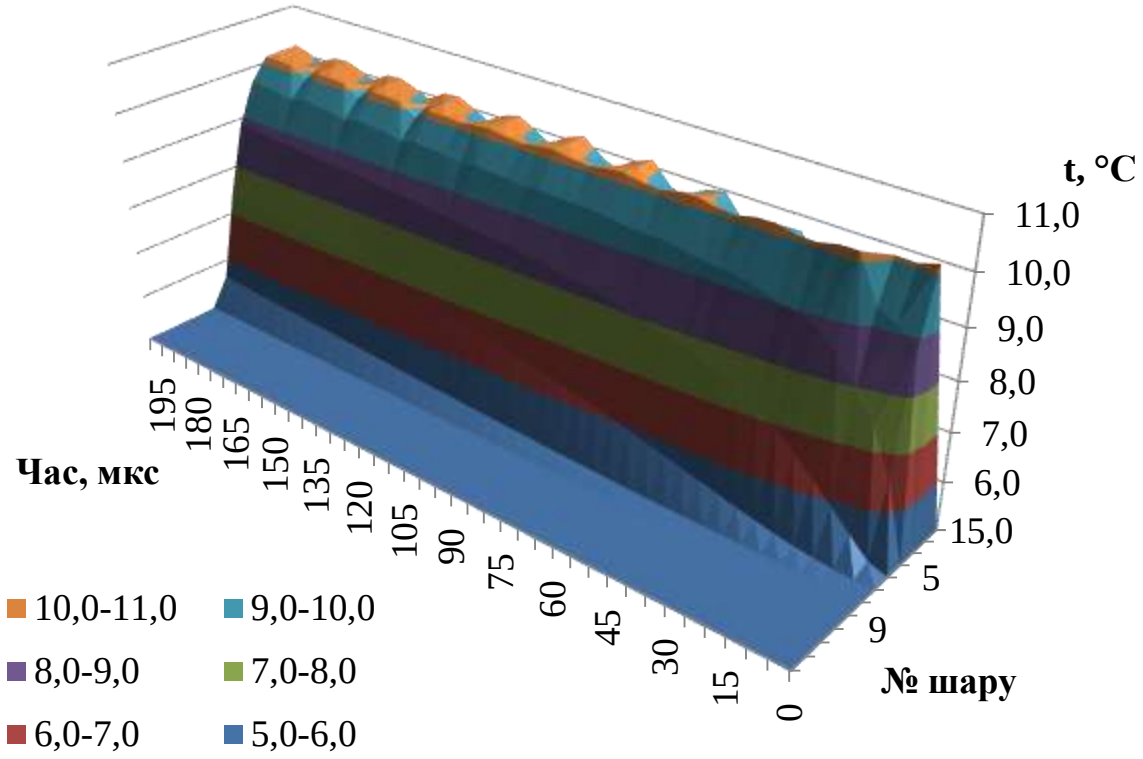


Рис. 5.20. Температурний режим шарів рідини при тиску $P=P_0+3,2$ МПа

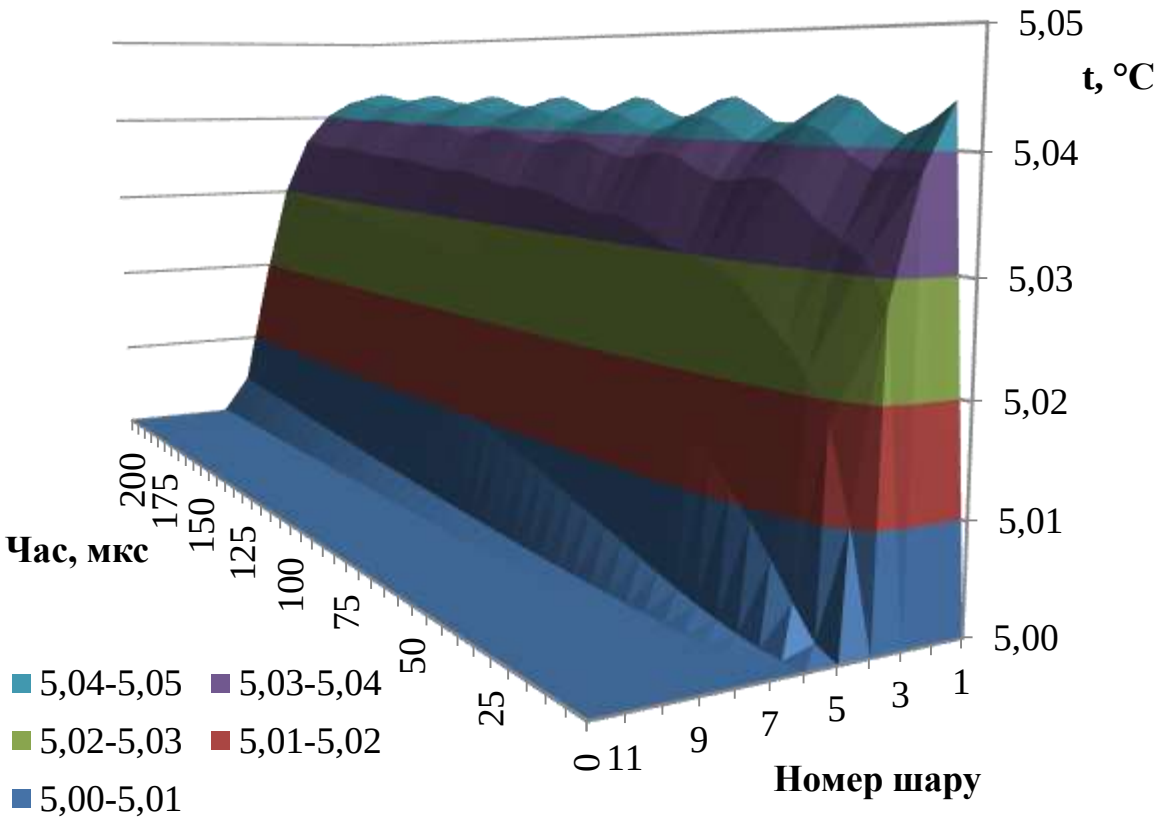


Рис. 5.21. Температурний режим шарів рідини при тиску $P=P_0$

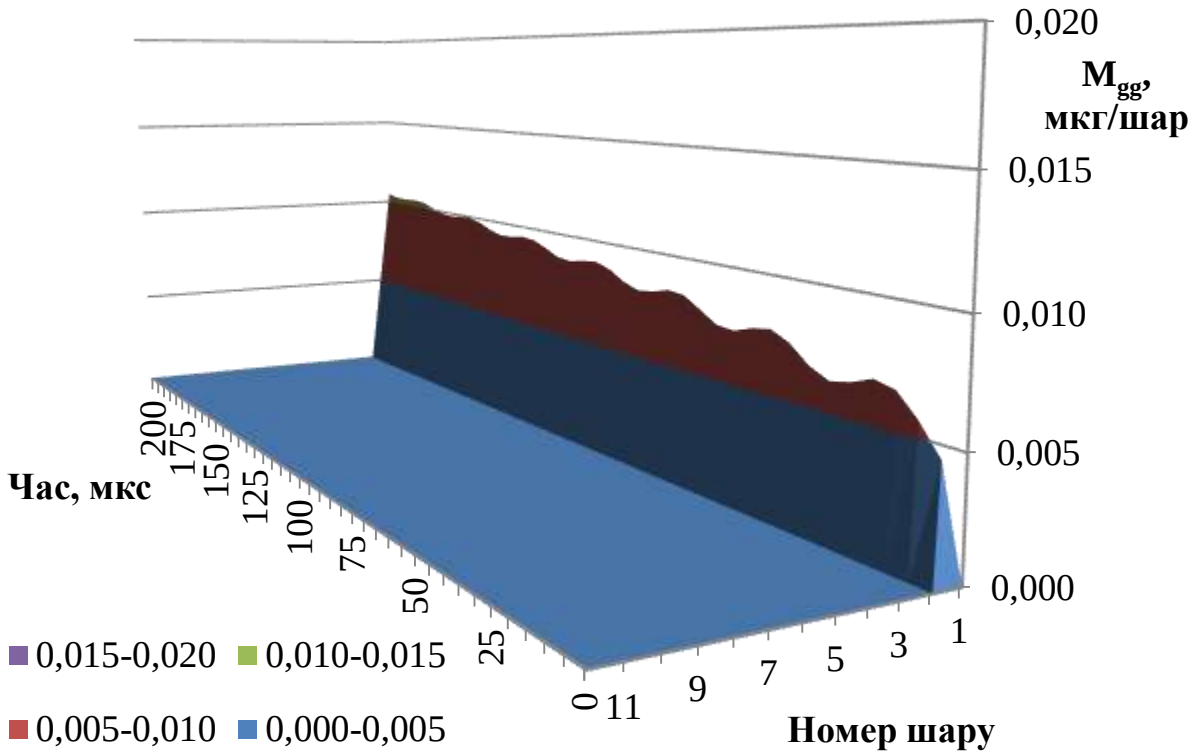


Рис. 5.22. Утворення гідрату при тиску $P=P_0$

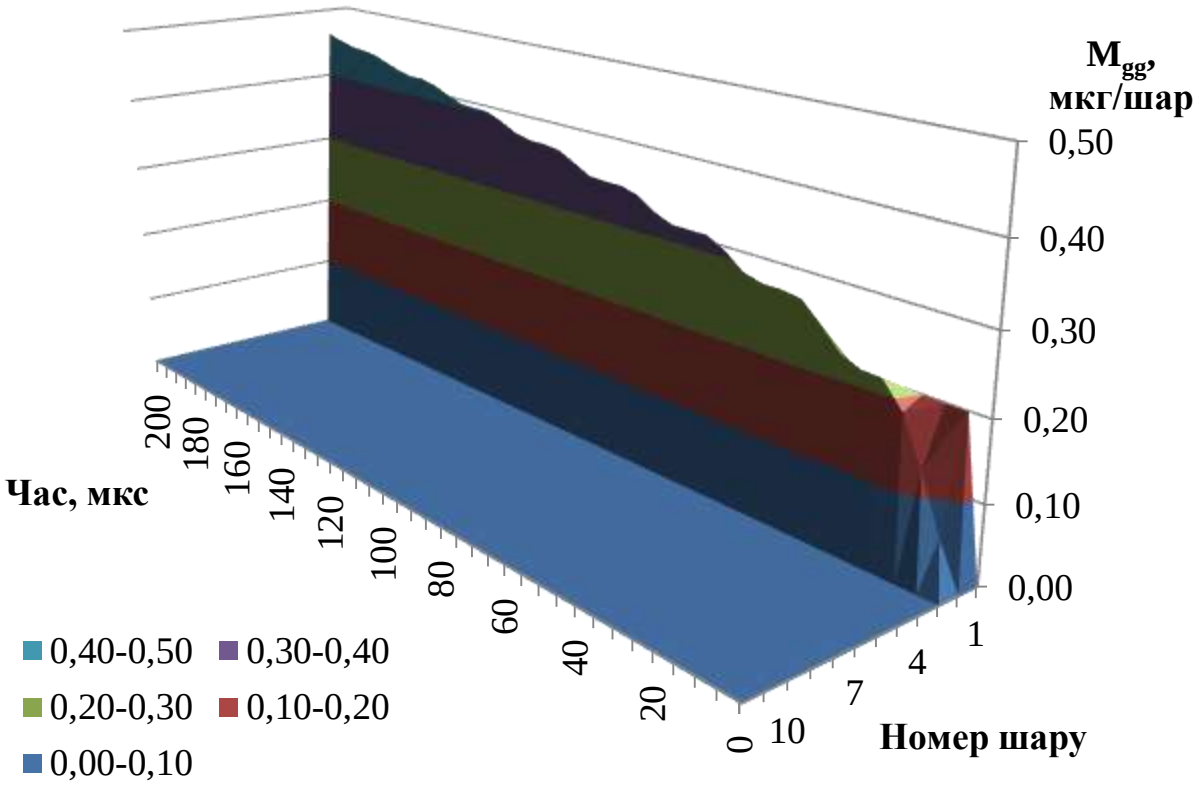


Рис. 5.23. Утворення гідрату при тиску $P=P_0+1,2$ МПа

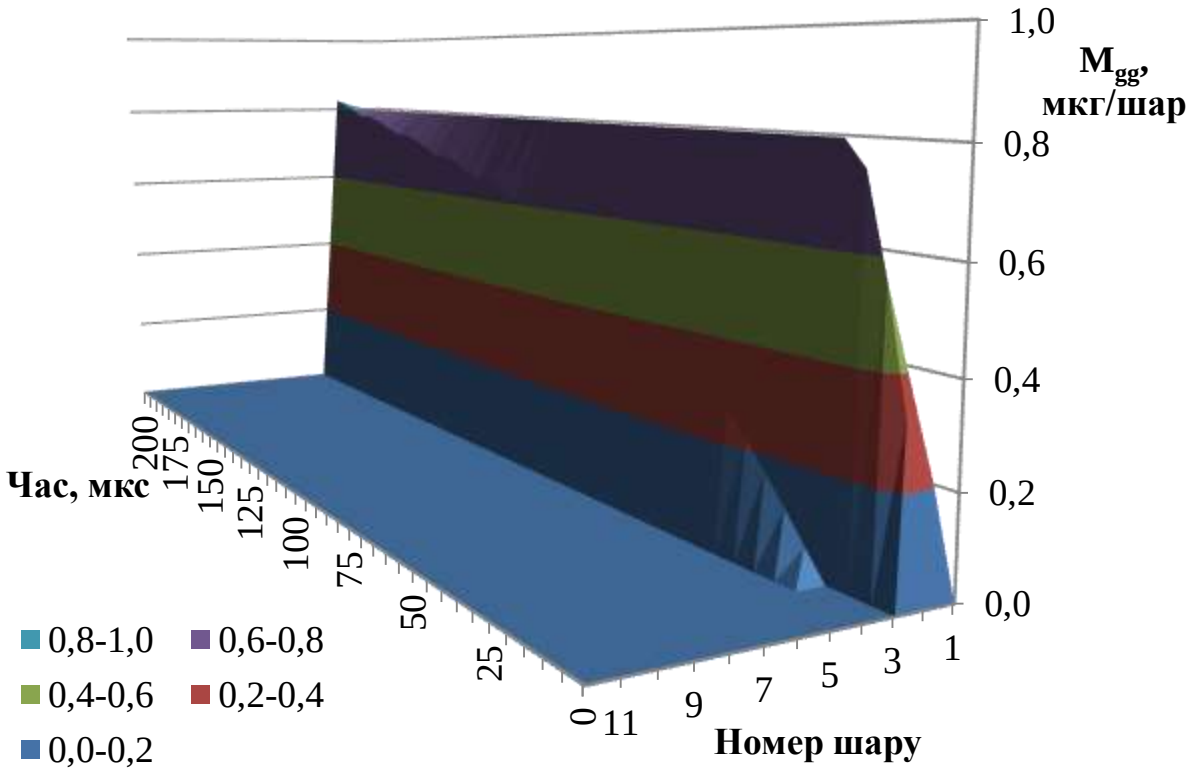


Рис. 5.24. Утворення гідрату при тиску $P=P_0+3,2$ МПа

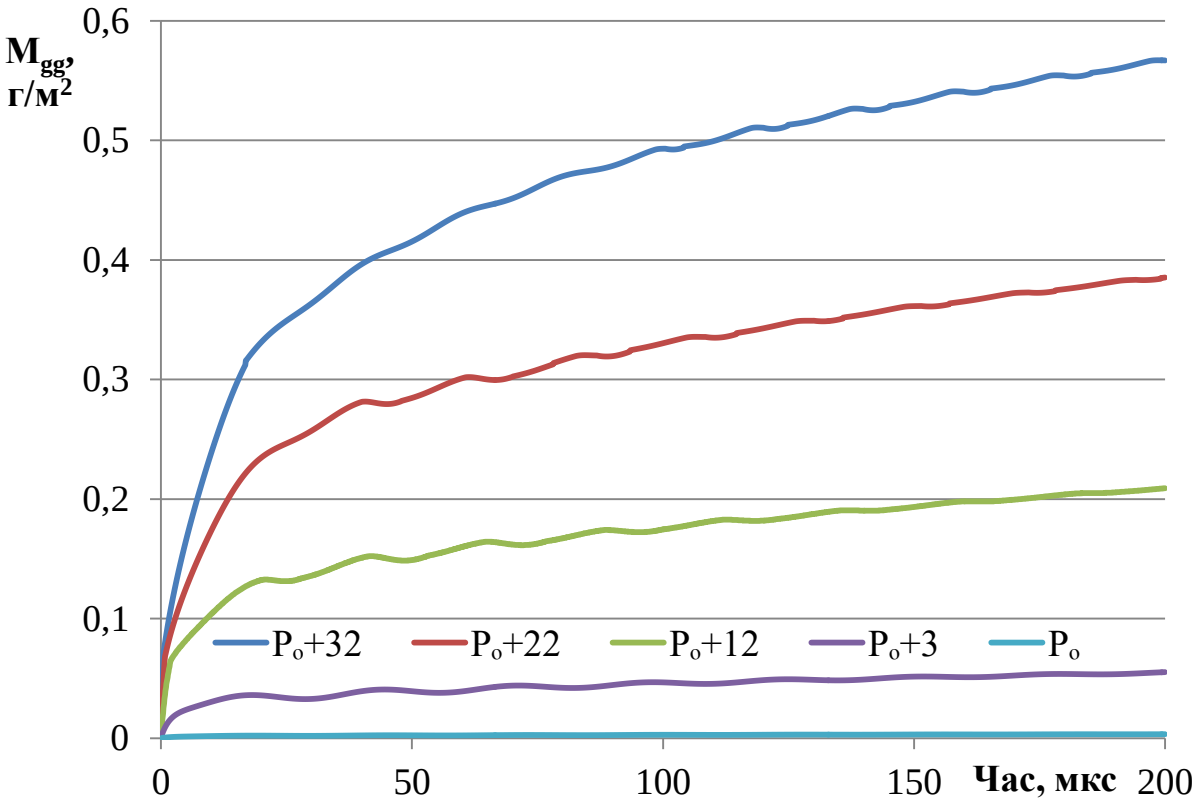


Рис. 5.25. Вплив тиску газу на процес гідратоутворення метану (Р, бар)

Таким чином, результати математичного моделювання показують, що збільшення тиску позитивно впливає на процес гідратоутворення. Порівнюючи з впливом температури газу та температури води, необхідно відмітити, що вплив тиску має комбінований характер. Тут є і швидке накопичення гідрату за рахунок прогрівання газу в бульбашці, і повільне збільшення кількості гідрату за рахунок відведення теплоти у рідину. Слід також відмітити, що спосіб підвищення тиску для збільшення швидкості гідратоутворення не виключає способів, розглянутих у підрозділах 5.1 та 5.2, а скоріше доповнює їх.

5.4. Вплив розміру бульбашок на гідратоутворення

Розмір бульбашок відіграє велику роль у протіканні тепло- та масообмінних процесів на їх поверхні. Цей розділ присвячено визначенню кількісних характеристик цього впливу на швидкість процесу гідратоутворення [5.27].

Було виконано розрахунки термодинамічних процесів і дослідження гідратоутворення для бульбашок метану різних радіусів: 2,0; 0,5; 0,1; 0,05 та 0,01 мм. Вихідні дані для розрахунку: початкова температура газу бульбашки 0 °С; температура води +5 °С; тиск газу 4,85 МПа. Результати розрахунку отримано за допомогою комп'ютерної програми RELEY5.

Для бульбашки з початковим радіусом 0,1 мм результати розрахунку її розміру та маси утвореного гідрату з часом показано на рис. 5.26. Очевидно, що найбільш інтенсивне гідратоутворення збігається з найбільш інтенсивним збільшенням розміру бульбашки. Під час коливального процесу зростання кількості гідрату змінюється періодами його дисоціації. Фаза зростання кількості гідрату завжди збігається зі збільшенням радіуса бульбашки. Після згасання коливального процесу розмір бульбашки стабілізується, проте гідрат продовжує утворюватися за рахунок відведення теплоти у рідину.

На рис. 5.27 показано температуру газопарового середовища бульбашок різних розмірів. Аналізуючи ці результати, можна виділити три характерні області температур бульбашки: область прогрівання (від 0 до +5 °С), область

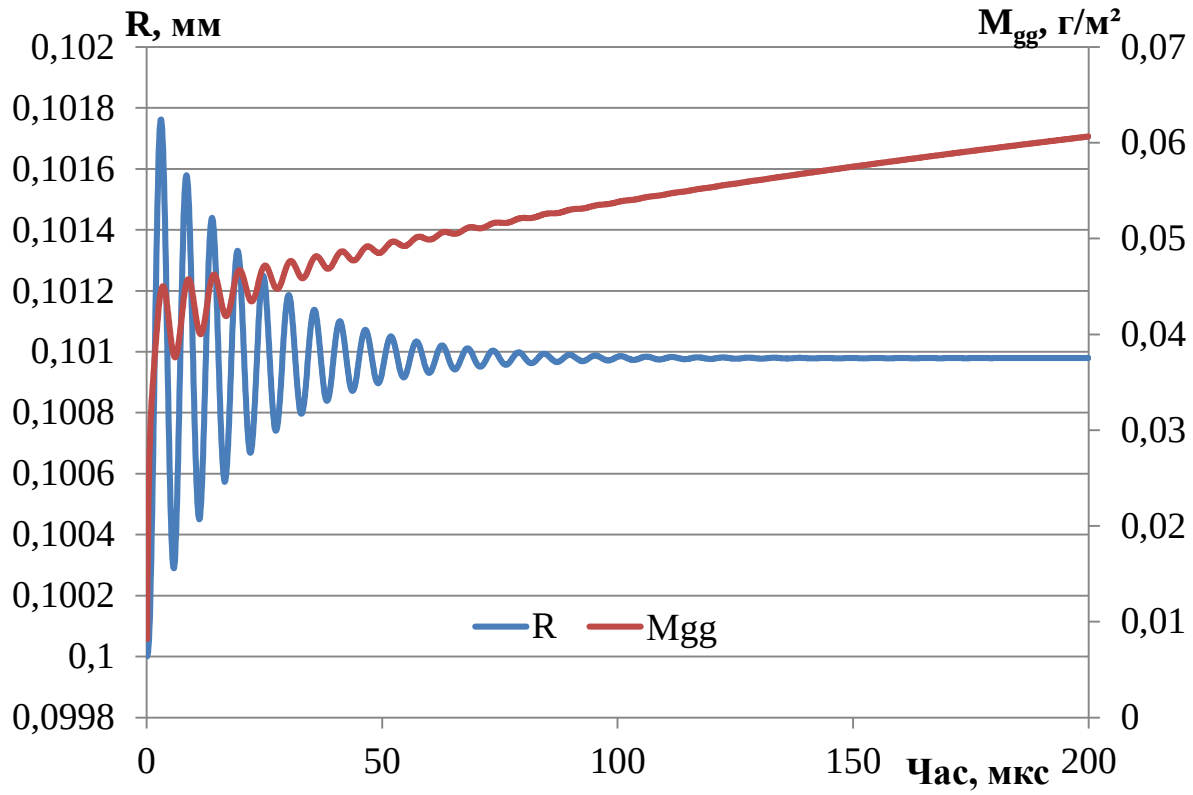


Рис. 5.26. Зміна радіуса бульбашки (R) та питомої маси утвореного гідрату (M_{gg})

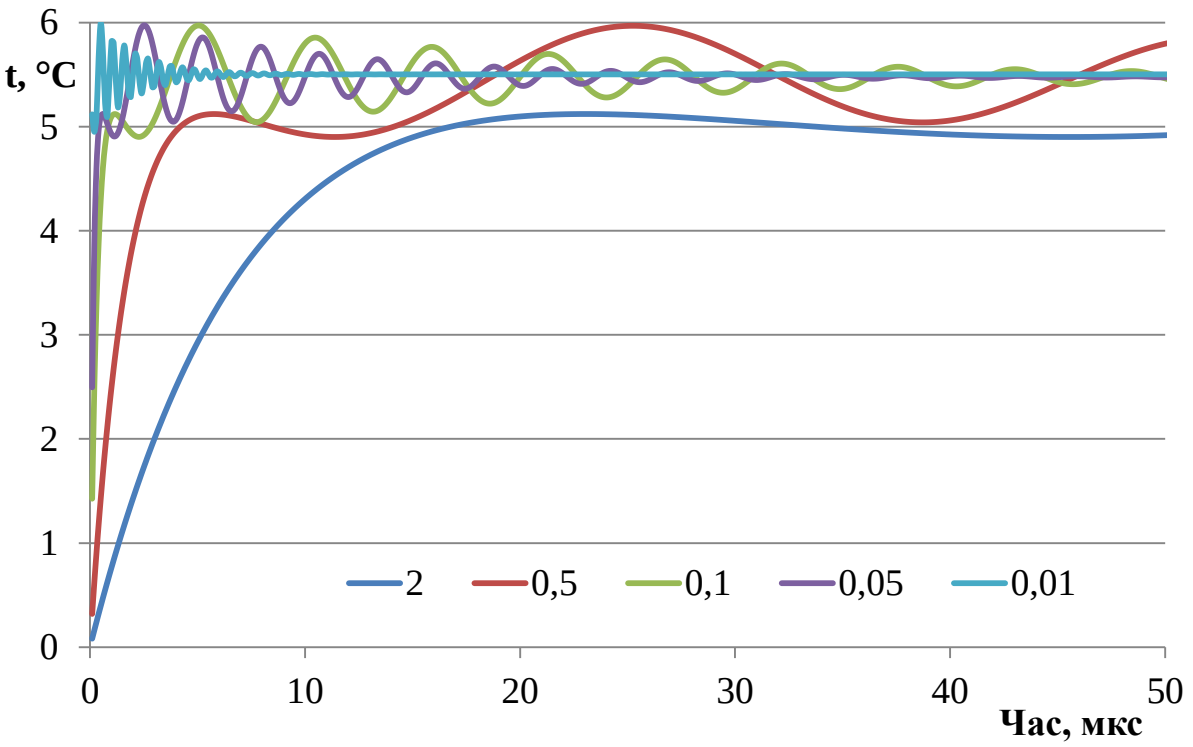


Рис. 5.27. Температура газопарового середовища бульбашок з радіусами від 0,01 мм до 2 мм

згасаючих осциляцій та стаціонарну область. Бульбашки маленьких розмірів (R<0,1 мм) прогріваються дуже швидко, приблизно за 1÷2 мкс, і ця область на графіку майже не помітна. Область прогрівання стає відчутною лише для порівняно великих бульбашок (R>0,5 мм). За рахунок інтенсивного відведення теплоти з області гідратоутворення саме в цей період спостерігається найбільш висока швидкість гідратоутворення. Проте, через малу тривалість періоду початкового прогрівання кількість утвореного гідрату є невеликою.

Для всіх розмірів бульбашок за заданих початкових умов, амплітуда коливання температури парогазової суміші не перевищує 0,5 °С. Логарифмічний декремент згасання для бульбашок радіусом 0,01 мм становить 0,32; для бульбашок радіусом 0,05 мм – 0,26; для бульбашок радіусом 0,1 мм – 0,25. Після завершення коливального процесу температура газопарового середовища бульбашки практично не змінюється.

На відміну від кавітаційних процесів, де швидкості руху стінки бульбашки сягають сотень метрів за секунду, бульбашки з газом мають значно нижчі швидкості руху стінки, рис. 5.28. Початкова швидкість руху визначається початковими умовами і приблизно рівна для бульбашок різного розміру. З часом швидкість згасає (за рахунок втрат енергії на тертя та теплообмін з навколишнім середовищем) тим швидше, чим менший розмір бульбашки.

Результати розрахунку з утворення гідрату на поверхні бульбашок різного розміру, але однакового загального об’єму показані на рис. 5.29. Аналіз отриманих залежностей засвідчує на значний вплив двох факторів на швидкість утворення гідрату: розміру бульбашок і часу. У бульбашок великих розмірів (радіус більше 0,5 мм) домінуючий вплив на гідратоутворення має ділянка початкового нагрівання бульбашки. Подальші осциляції бульбашки мало впливають на кількість утвореного гідрату. Мала загальна площа таких бульбашок теж не сприяє збільшенню кількості гідрату.

Бульбашки середнього розміру (радіусом 0,1÷0,05 мм) мають дві характерні ділянки гідратоутворення: ділянку початкового розігріву та ділянку теплообміну

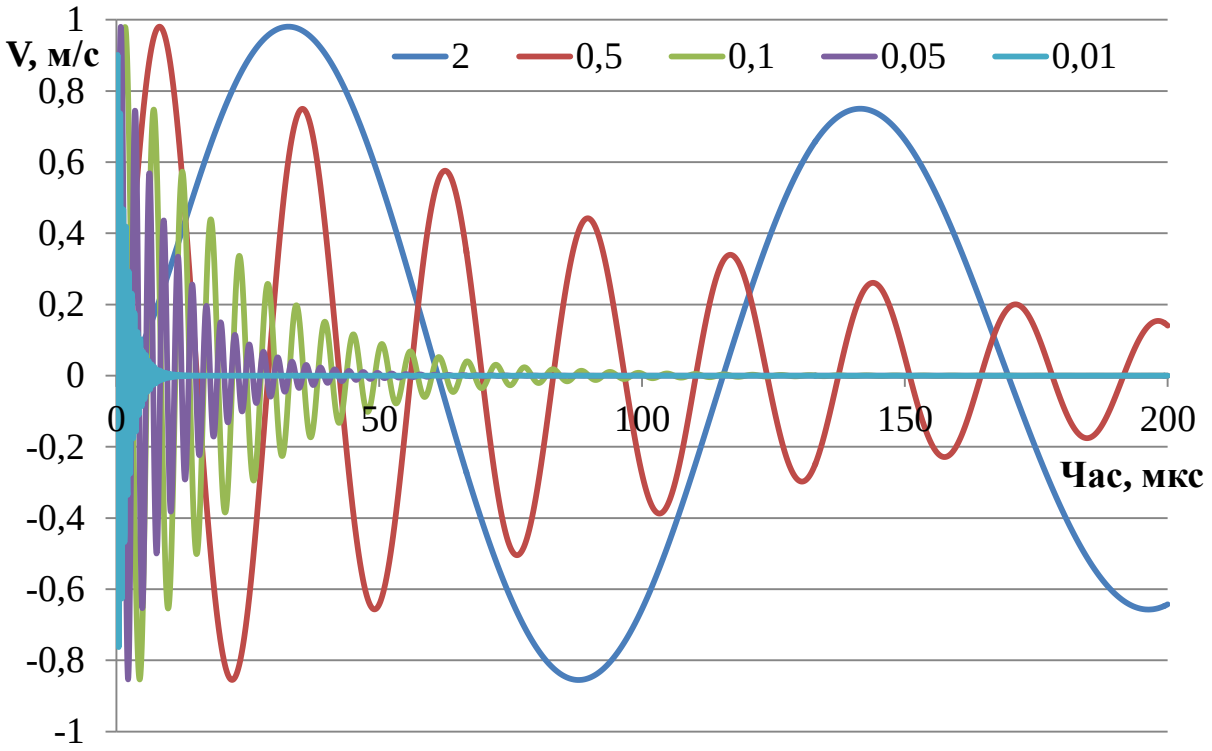


Рис. 5.28. Швидкість зміни радіуса бульбашки для бульбашок з радіусами від 0,01 мм до 2 мм

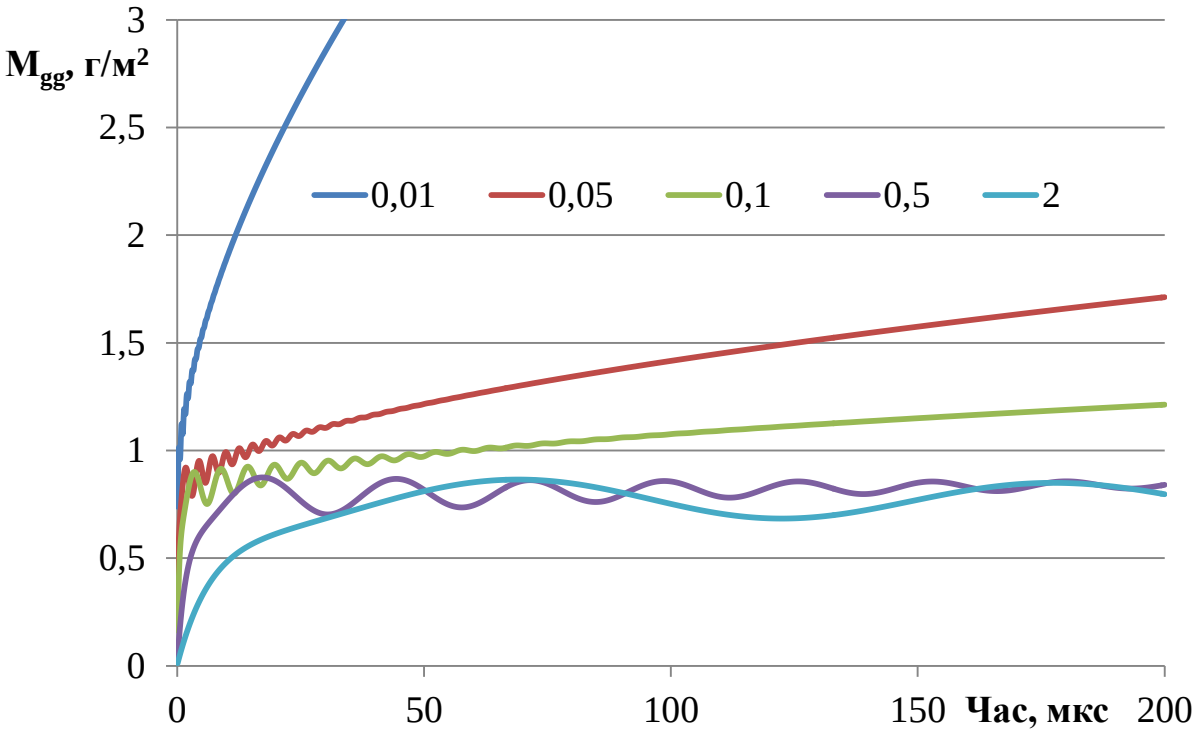


Рис. 5.29. Питома кількість гідрату, який утворюється на поверхні бульбашок різного радіусу (від 0,01мм до 2 мм)

з навколишнім середовищем. За рахунок відведення теплоти у воду кількість утвореного гідрату поступово збільшується. Найбільша швидкість гідратоутворення характерна для бульбашок малого розміру (радіусом 0,01 мм і менше). Ділянка початкового розігріву тут дуже коротка й не відіграє значної ролі. Основна кількість гідрату утворюється в процесі теплообміну газу з водним середовищем.

Кожний розмір бульбашок має свою частоту осциляцій. Чим менші бульбашки, тим частота їх коливань буде більшою. Наприклад, для прийнятих вихідних даних: R=2 мм – частота коливань f=9,1 кГц; R=0,5 мм – f=33 кГц; R=0,1 мм – f=200 кГц; R=0,05 мм – f=400 кГц; R=0,01 мм – f=2,0 МГц. Унаслідок прийнятої постійної різниці температур газу та рідини, початкова амплітуда коливань для всіх бульбашок приблизно однакова, проте коливання менших бульбашок згасають швидше, оскільки вони мають менший запас енергії.

Графіки на рис. 5.29 отримано з урахуванням кількості бульбашок, у яких поміщається однаковий об’єм газу. За останній прийнято його об’єм у бульбашці найбільшого розміру (діаметром 4 мм). Аналіз отриманих результатів указує на таке:

1) бульбашки діаметром більше 1 мм мають приблизно однакову швидкість гідратоутворення. Саме такі бульбашки найпростіше отримати в умовах барботажного режиму, однак швидкість гідратоутворення у цьому випадку мінімальна;

2) при зменшенні розміру бульбашок менше 1 мм швидкість утворення гідрату зростає. Особливо це помітно на бульбашках радіусом менше 0,01 мм. Проте для їх отримання необхідні складні диспергатори і додаткові витрати енергії;

3) максимальна швидкість утворення газового гідрату спостерігається на початковому етапі нагрівання бульбашки. Це характерно для неізотермічних початкових умов.

Таким чином, можна відмітити значний вплив двох факторів на швидкість утворення гідрату: початковий розігрів газопарвого середовища бульбашок та

втрати теплоти у рідину. Зменшення розміру бульбашок призводить до збільшення їх загальної площі поверхні. Однак осциляції малих бульбашок швидко згасають (радіус 0,01÷0,1 мм) і не створюють значного впливу на процес гідратоутворення. Головним фактором гідратоутворення є відвід теплоти з міжфазної поверхні у навколишні шари рідини.

У бульбашок великих розмірів (радіус більше 2 мм) домінуючий вплив на гідратоутворення має початковий розігрів газового середовища бульбашки. Їх коливання згасають порівняно довго, й за цей час утворюється порівняно мало гідрату. Крім цього, великі бульбашки мають малу загальну площу поверхні контакту фаз.

Тиск усередині бульбашки є ще одним важливим фактором гідратоутворення, рис. 5.30. За однакових початкових температурних умов тиск усередині менших бульбашок буде більший. Це явище, спричинене силами поверхневого натягу, також інтенсифікує процес гідратоутворення. У неізотермічних умовах головним фактором, який запускає осциляції, є різниця температур газу і води. При різниці температур в 5 °С амплітуда коливань тиску сягає 2 бар.

Розподіл температур у товщі шарів рідини, що оточує бульбашку, зображено на рис. 5.31–5.33. Результати розрахунку показують швидке проникнення теплової хвилі до 5-го шару (≈3 % радіуса, або 0,3 мкм). Потім швидкість руху теплової хвилі сповільнюється, і за 200 мкс вона досягає 8-го шару (≈12 % радіуса, або 1,2 мкм). У той же час процес гідратоутворення відбувається лише у 1-му шарі рідини (≈0,1 % радіуса, або 0,01 мкм).

У цілому, незважаючи на розмір бульбашки, за 200 мкс теплова хвиля проникає у воду на приблизно однакову глибину 0,015–0,02 мм. Висока частота осциляцій бульбашок малого розміру в товщі води швидко «згладжується». Для бульбашок великих розмірів характерним є проникнення осциляційних коливань температури в глиб рідини, рис. 5.33.

Розглянемо утворення гідрату на міжфазній поверхні бульбашок різних розмірів. Для бульбашки з радіусом 0,01 мм (рис. 5.34) за 200 мкс гідрат

утворився у першому (товщина 0,14 мкм) та частково другому шарі. Для бульбашки з радіусом 0,1 мм (рис. 5.35) за 200 мкс гідрат утворився лише у першому шарі товщиною 0,58 мкм. Для бульбашки з радіусом 2 мм (рис. 5.36) за 200 мкс гідрат утворився лише у першому шарі, товщина якого становить 3,05 мкм.

У цілому, зростання розміру бульбашки призводить до збільшення товщини шару, в якому відбувається гідратоутворення. Для бульбашок з діаметром більше 1 мм характерною є можливість дисоціації частини утвореного гідрату в процесі осциляції. Для бульбашок великих розмірів більша частина гідрату утворюється на ділянці розігріву газового середовища бульбашки. Для бульбашок маленьких розмірів гідрат продовжує утворюватися протягом усього часового інтервалу.

Таким чином, математичне моделювання дозволяє оцінити вплив розміру бульбашок на тепло- та масообмінні процеси на міжфазній поверхні. На початку процесу гідратоутворення спостерігаються осциляції (згасаючі коливання) бульбашки. Пусковим механізмом для цих коливань є різниця температур між

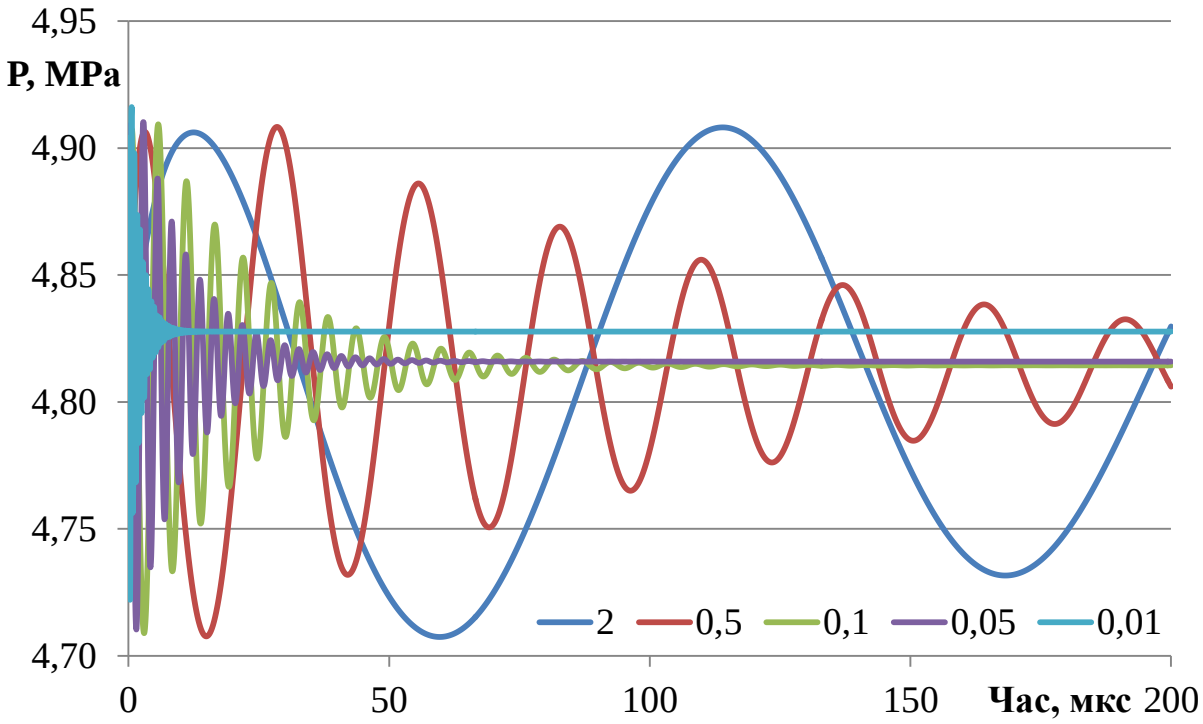


Рис. 5.30. Графіки зміни тиску газопарового середовища бульбашки (від 0,01мм до 2 мм)

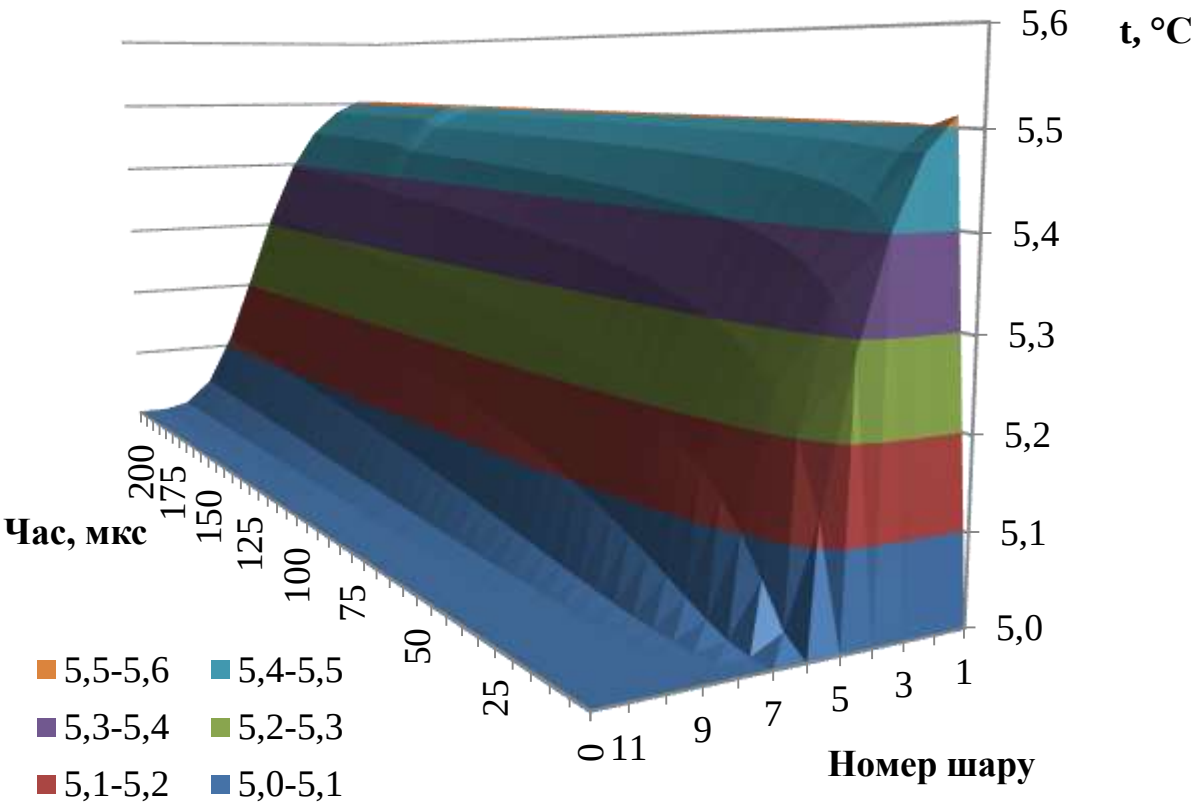


Рис. 5.31. Температура шарів рідини для бульбашки з радіусом 0,01 мм

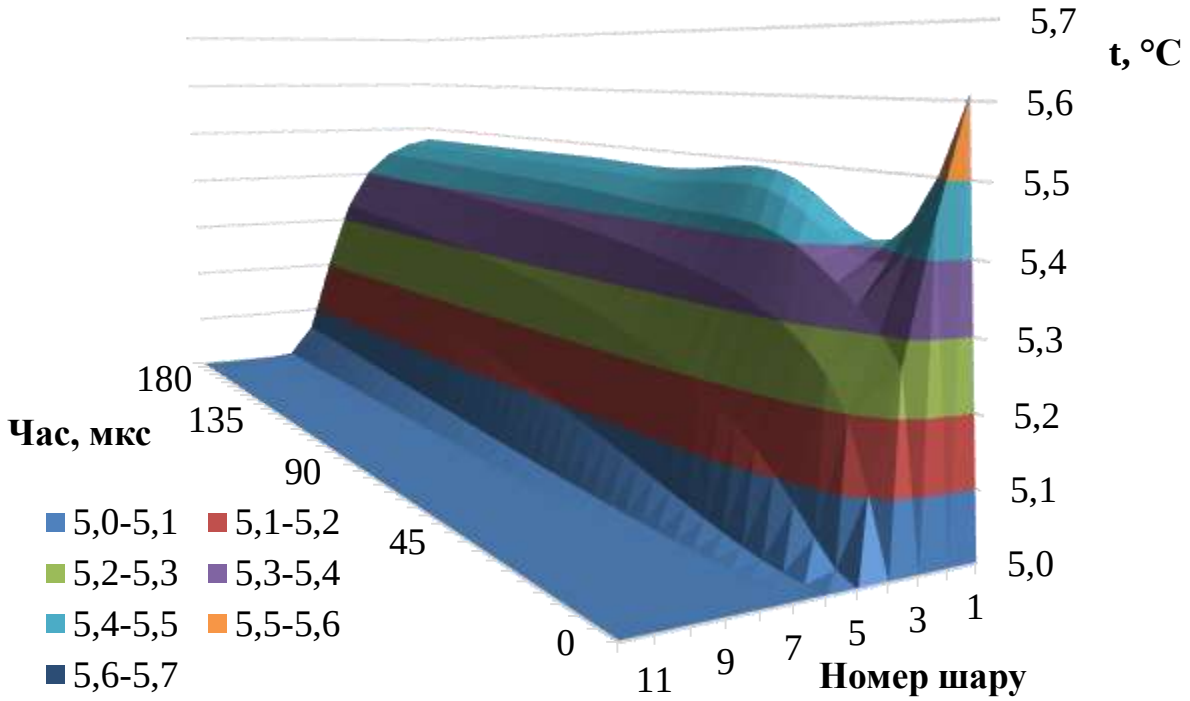


Рис. 5.32. Температура шарів рідини для бульбашки з радіусом 0,1 мм

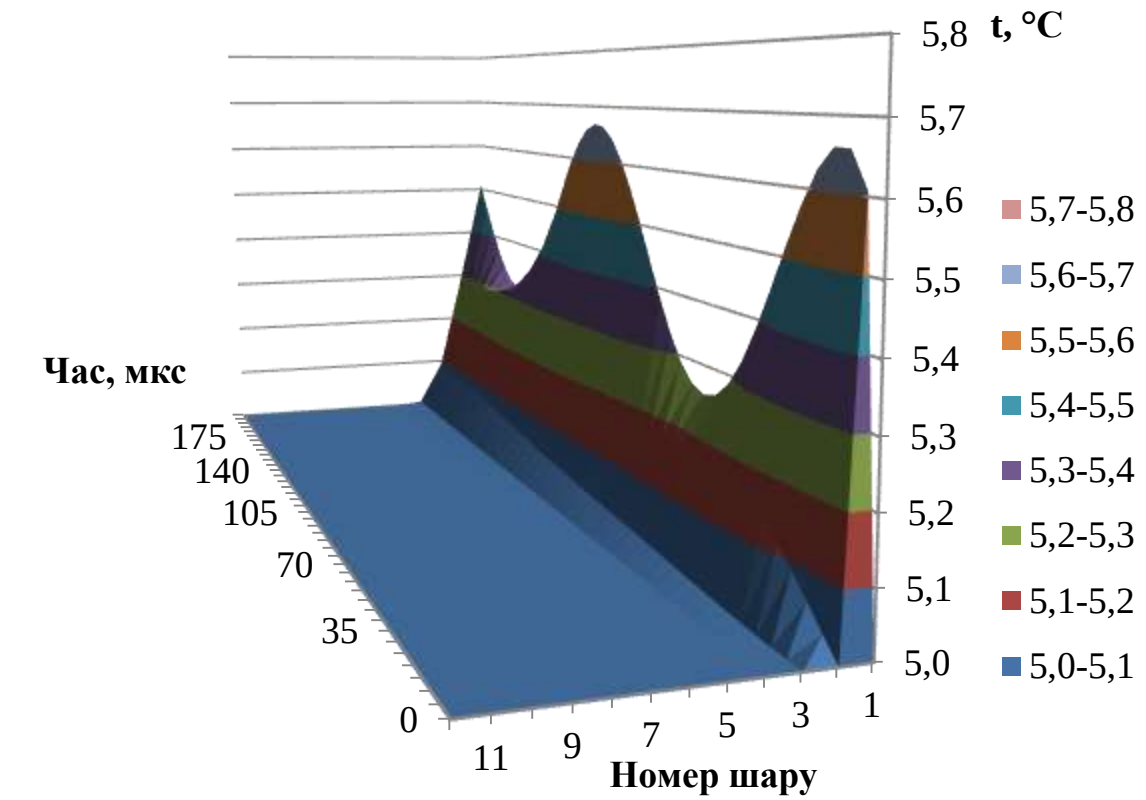


Рис. 5.33. Температура шарів рідини для бульбашки з радіусом 2 мм

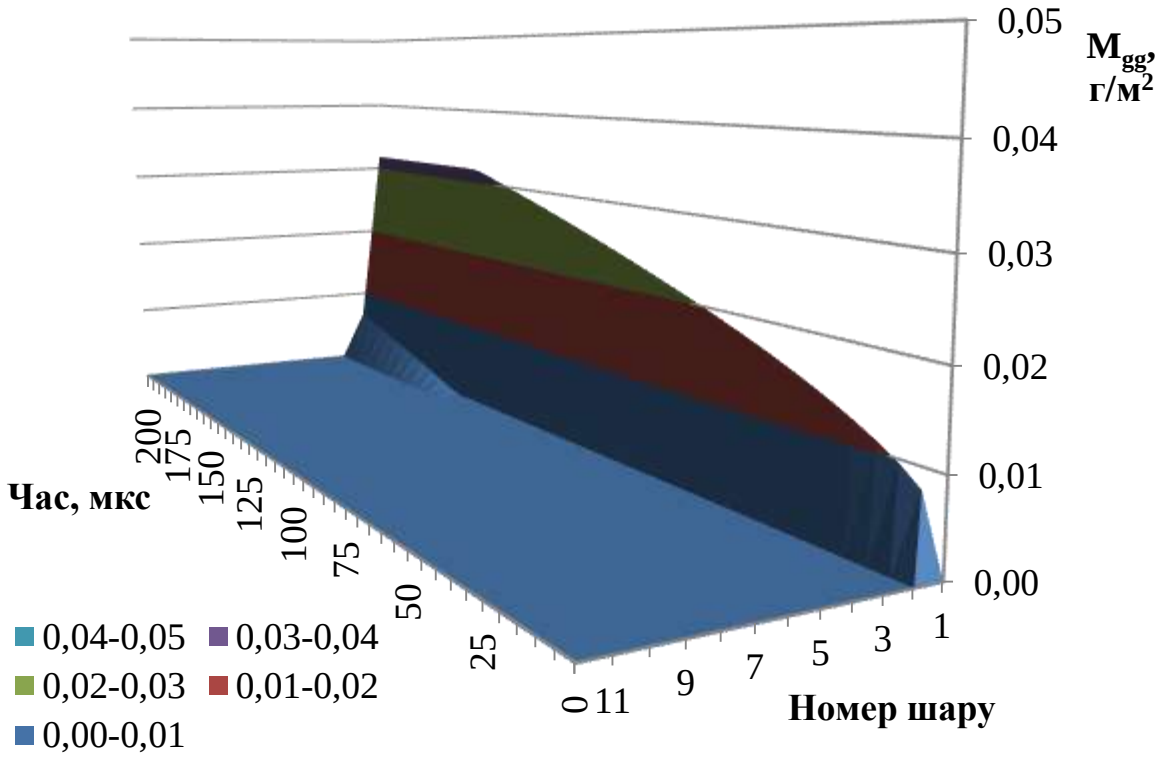


Рис. 5.34. Гідратоутворення на поверхні бульбашки з радіусом 0,01 мм

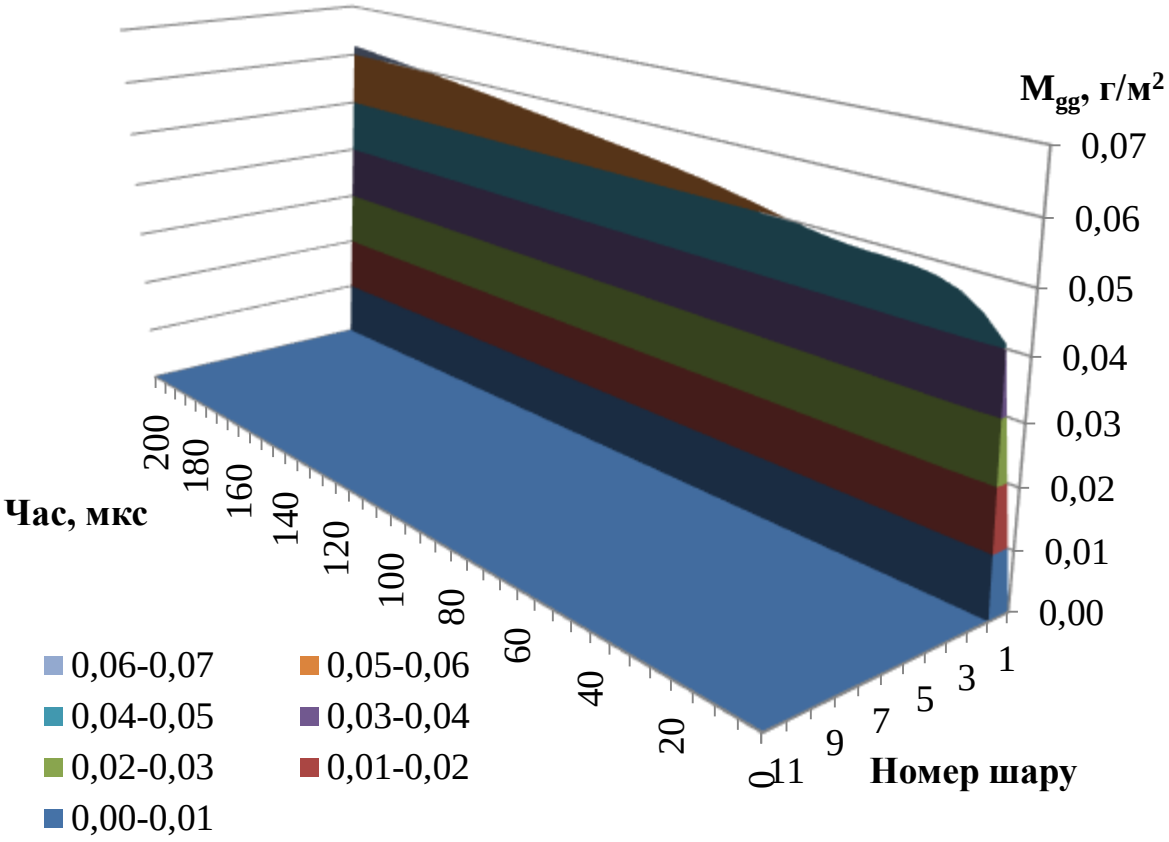


Рис. 5.35. Гідратоутворення на поверхні бульбашки з радіусом 0,1 мм

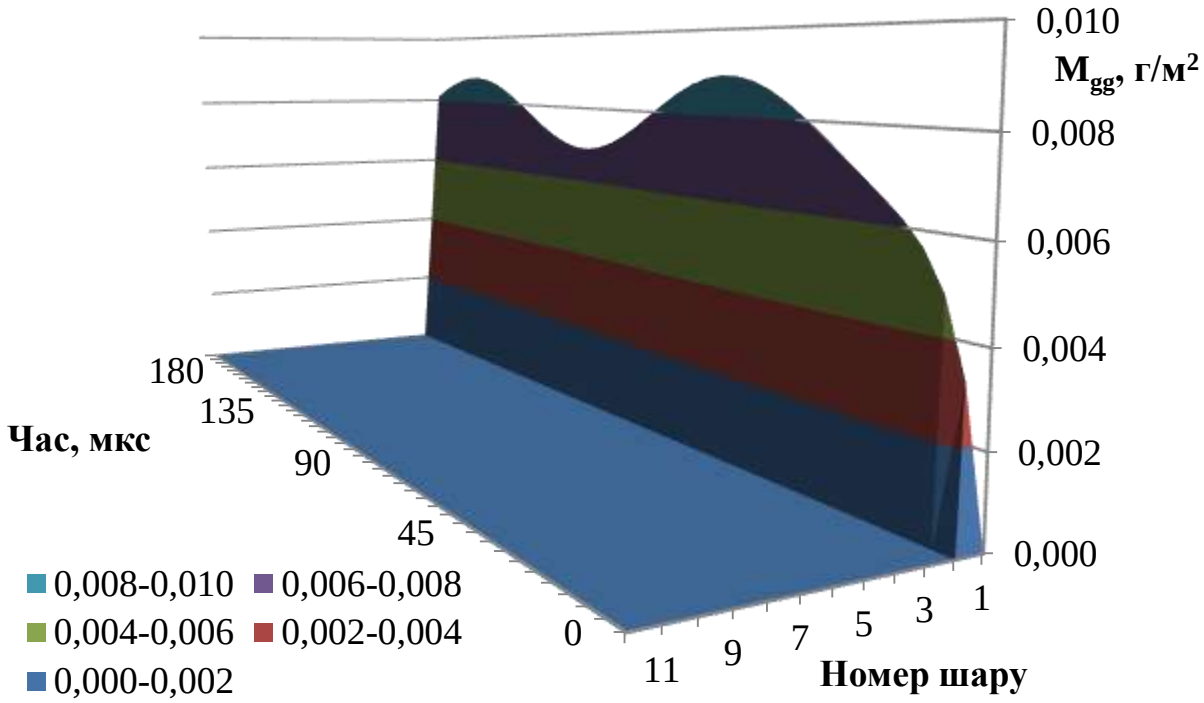


Рис. 5.36. Гідратоутворення на поверхні бульбашки з радіусом 2 мм

газопаровим середовищем бульбашки й температурою гідратоутворення, яка визначається тиском середовища. Під час гідратоутворення відбувається локальне підвищення температури рідини, а потім за рахунок теплообміну і парогазового середовища бульбашки. Підвищення температури газу призводить до збільшення тиску бульбашки і починається процес збільшення її діаметра. Кожний розмір бульбашок має свою частоту осциляцій. Поступово у в'язкій рідині осциляції згасають, і процес гідратоутворення підтримується за рахунок відведення теплоти у зовнішні шари рідини. Під час початкового розігріву газу в бульбашці спостерігається максимальна швидкість гідратоутворення. З часом швидкість утворення гідратів зменшується.

5.5. Дослідження впливу ПАР на гідратоутворення

Утворення гідрату метану в статичних умовах займає 10 діб, а етану 5 діб. Багато дослідників стверджують, що застосування невеликих концентрацій ПАР суттєво прискорює процес гідратоутворення. Для оптимізації технології синтезу ГГ дослідження механізму впливу ПАР на утворення гідратів у бульбашках є дуже важливими. Для цього необхідно визначити, чи створюють ПАР суттєвий вплив на динамічні характеристики бульбашок та термодинамічні процеси в них.

У роботі [5.18] автори зазначають прискорення утворення гідрату при застосуванні сульфанолу. Сульфанол (алкілбензолсульфанат) – аніонна ПАР, яка широко застосовується як змочувальний, миючий та емульгуючий засіб у текстильній промисловості (в процесах підготування і переробки волокон, у фарбуванні, в процесах обробки тканин), як компонент побутової хімії (для видалення забруднень з різноманітних поверхонь, є головним компонентом багатьох пральних порошків для ручного прання).

Застосовуючи ПАР різних видів, можна істотно зменшувати силу поверхневого натягу на міжфазній поверхні газової бульбашки. Експериментальні дослідження [5.28] показують, що зменшення сил поверхневого натягу суттєво впливає на швидкість формування газового гідрату

та підвищує його газоємність. Для визначення механізму впливу ПАР на процес гідратоутворення виконано ряд математичних експериментів.

Для гарного піноутворення при низькій температурі води застосовано суміш ПАР [5.28]. До складу досліджуваної суміші входять: лауретсульфат натрію та оксид лаураміну. Додавання до води різноманітних ПАР дозволяє змінювати сили поверхневого натягу, табл. 5.1.

Лауретсульфат натрію – хімічна формула $CH_3(CH_2)_{10}CH_2(OCH_2CH_2)_nOSO_3Na$ – належить до аніонних ПАР. Це амфіфільна речовина, яка широко застосовується при виготовленні більшості миючих засобів та шампунів для утворення піни. Оксид лаураміну – хімічна формула $C_{14}H_{31}NO$ – належить до неіоногенних ПАР, котрі застосовують для підсилення піноутворюючих характеристик суміші.

Таблиця 5.1

Поверхневий натяг води на границі з повітрям

Речовина	Температура, °С	Поверхневий натяг, (10^{-3} Н/м)
Вода	20	72,86
Розчин мила	20	43
Сульфанол	20	32 (розчин 0,5 %)
Лауретсульфат натрію + оксид лаураміну	20	21 (розчин 0,2 %)

Для аналізу впливу ПАР на динаміку і процес гідратоутворення в бульбашках розрахунки виконано для двох бульбашок різних розмірів. Як велику застосовано бульбашку метану діаметром 1 мм. Температуру води прийнято +5 °С, надлишковий тиск для гідратоутворення Р=4,81 МПа, початкова

температура газу 0 °С. Розрахунки виконано для дистильованої води (σ=72,86·10^{-3} Н/м) та води з додаванням ПАР і поверхневим натягом σ=21·10^{-3} Н/м. Аналогічні обчислення також виконано для бульбашки діаметром 0,01 мм. Для порівняння інтенсивності гідратоутворення на поверхні бульбашок різного розміру застосовано приведення гідратоутворення до 1 м^2 міжфазної поверхні. Розрахунки виконано за допомогою комп'ютерної програми RELEY5.

Аналіз результатів математичного моделювання (рис. 5.37) показує, що у випадку бульбашок діаметром більше 1 мм застосування ПАР практично не впливає на внутрішній тиск у бульбашці. Для бульбашок малого розміру додавання ПАР призводить до зменшення внутрішнього тиску бульбашки за рахунок зменшення сили поверхневого натягу. Динамічні характеристики бульбашки при додаванні ПАР практично не змінюються.

Порівняння розрахунків для бульбашки радіусом 0,5 мм при зменшенні сил поверхневого натягу (рис. 5.38) засвідчує дуже незначний вплив (утворення гідрату -0,2 %). Тож можна зробити висновок, що ПАР не впливають на бульбашки великого розміру. Чим менший розмір бульбашки, тим більший вплив сил поверхневого натягу. Наприклад, для бульбашки з радіусом 0,05 мм зменшення сил поверхневого натягу внаслідок застосування ПАР, призводить до зменшення утворення гідрату на 0,5 %. Для бульбашки радіусом 0,01 мм при зменшенні сил поверхневого натягу розрахунки показують зменшення утворення гідрату на 2,5 %.

Таким чином, результати розрахунків кількості синтезованого гідрату свідчать, що концентрація ПАР практично не впливає на процес гідратоутворення на поверхні бульбашок великого розміру. Застосування ПАР для бульбашок маленького розміру призводить до сповільнення гідратоутворення. Результати цих дослідів переконливо доводять, що прискорення гідратоутворення при додаванні ПАР відбувається не за рахунок зміни динамічних властивостей бульбашок, а за рахунок збільшення часу існування малих бульбашок у рідині.

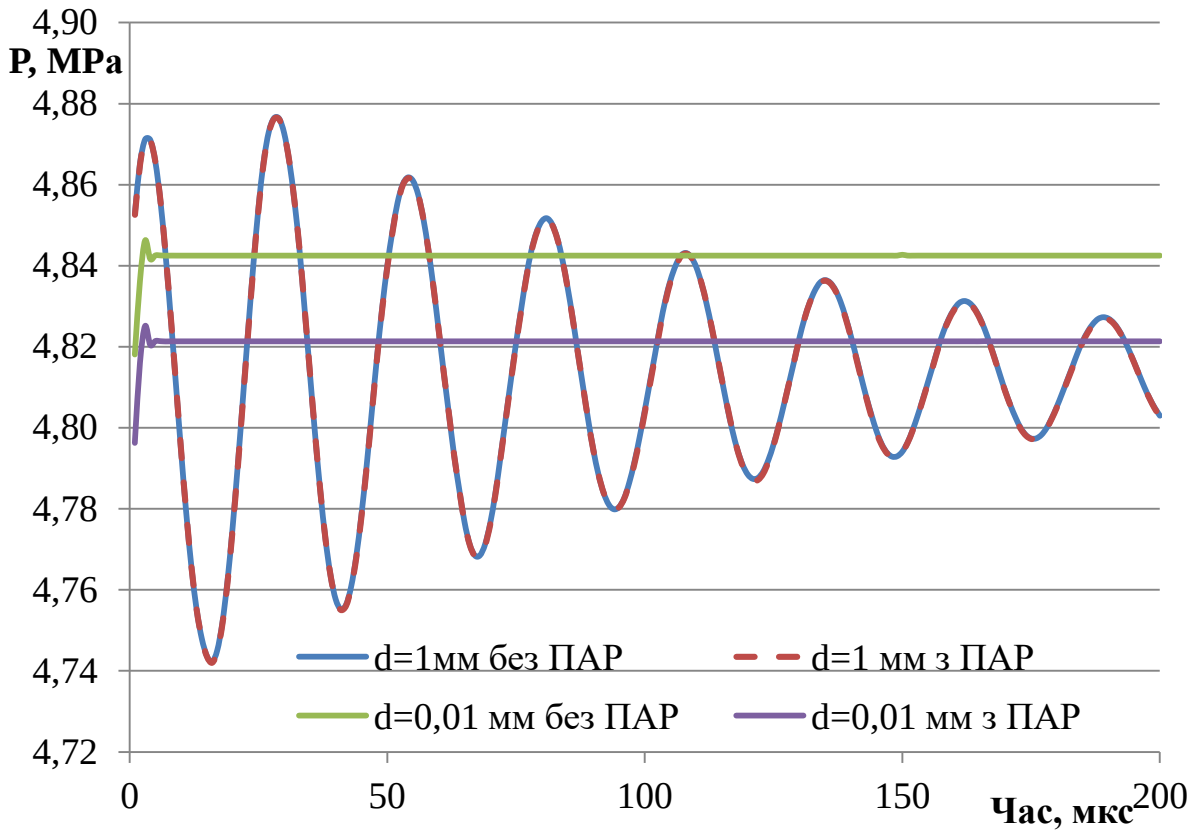


Рис. 5.37. Тиск бульбашки метану різного розміру при застосуванні ПАР та без них

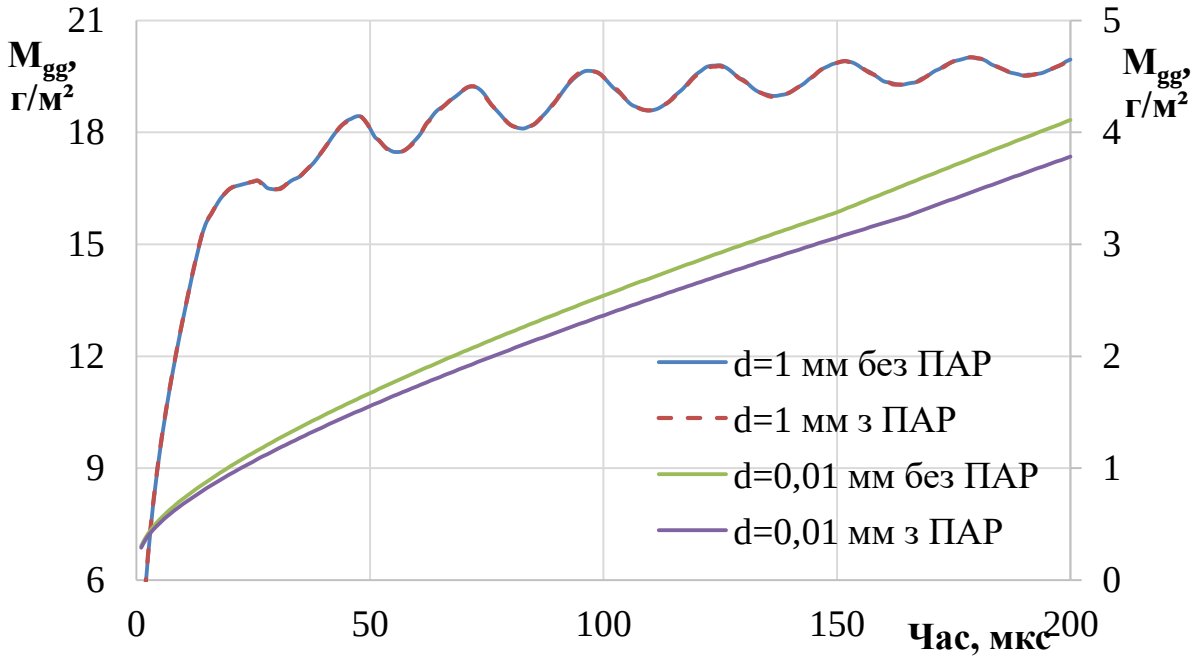


Рис. 5.38. Питома маса гідрату на поверхні бульбашок метану різного розміру при застосуванні ПАР та без них (d=1 мм – ліва вісь; d=0,01 мм – права вісь)

5.6. Дослідження масообмінних процесів у бульбашках з різним складом газів

У гідратоутворюючому процесі можуть брати участь різні гази та їх суміші. Порівняння швидкості гідратоутворення метану й пропану дозволить установити схожість та відмінності процесів утворення гідрату на бульбашках з різними газами. Тому варто проаналізувати кінетику гідратоутворення різних газів.

Порівняємо між собою хід процесу гідратоутворення для трьох газів: метану, пропану й ізобутану. Діаметр усіх бульбашок приймемо таким, що дорівнює 1 мм. Для рівності початкових умов приймемо такі вихідні дані: для метану температура води +5 °С, температура газу 0,0 °С; початкова температура пропану в бульбашці -4,0 °С, температура води +1,0 °С; для бульбашки ізобутану температура води +0,5 °С, температура газу -4,5 °С.

Результати розрахунку тиску всередині бульбашок показано на рис. 5.39. Порівняння показує у 10 разів більшу амплітуду коливання тиску метанової бульбашки, в 4 рази більшу частоту осциляцій порівняно з пропаном та ізобутаном. Для бульбашок метану частота коливань становить f=45 кГц, для пропану f=9,1 кГц і для ізобутану f=7,7 кГц. З іншого боку, спостерігаємо інтенсивне затухання коливань метанової бульбашки. Тиск метану у 15 разів більший за тиск пропану, а тиск пропану в 1,5 раз більший за тиск ізобутану.

Рис. 5.40 показує, що амплітуда коливань швидкості руху стінки метанової бульбашки перевищує пропанову втричі. Процес затухання швидкості відбувається значно швидше для метанової бульбашки, аніж для пропанової. Головною причиною цього є інтенсифікація сил тертя при збільшенні частоти осциляцій. Більша швидкість руху стінки метанової бульбашки (рис. 5.41) показує, що амплітуда коливань радіуса метанової бульбашки вдвічі менша, ніж пропанової та ізобутанової.

Температурний режим газового середовища бульбашок з різними газами наведено на рис. 5.42. Результати математичного моделювання показують схожість процесів, які відбуваються у газовому середовищі різних бульбашок.

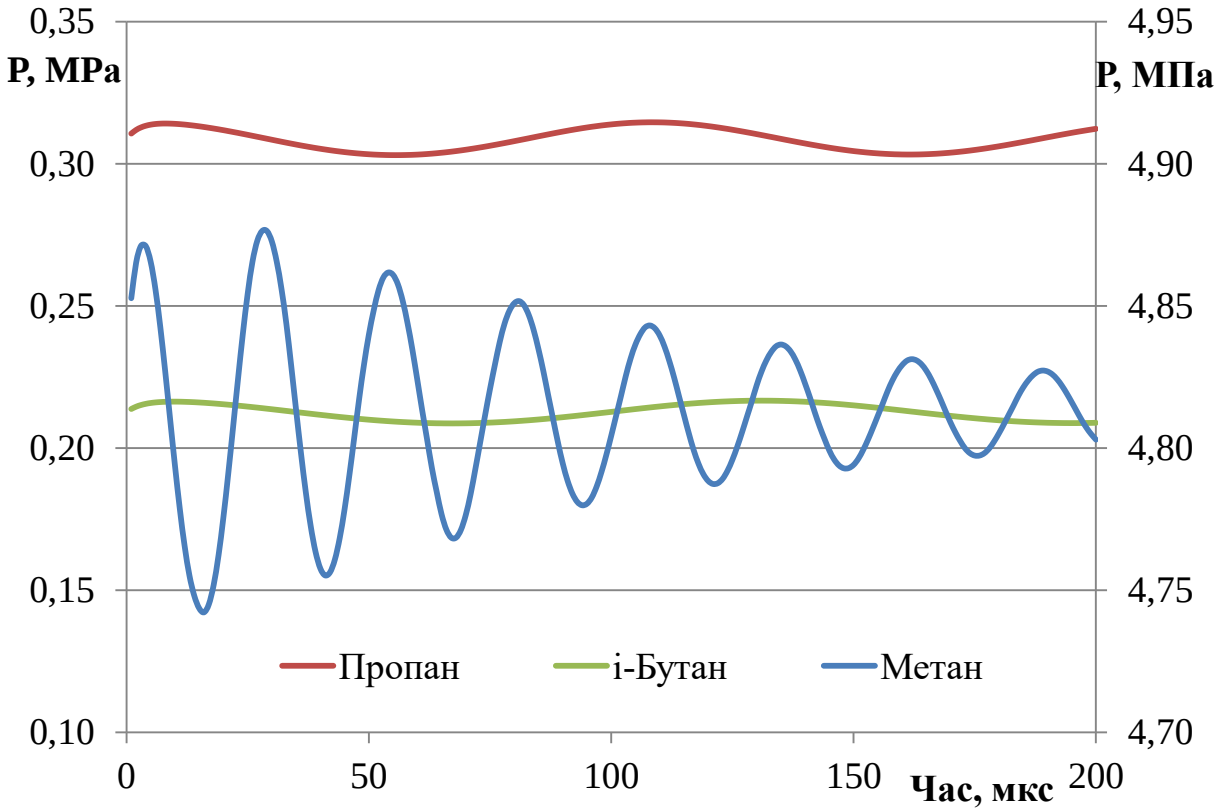


Рис. 5.39. Тиск газу всередині бульбашки (метан– по правій осі, пропан та ізобутан– по лівій)

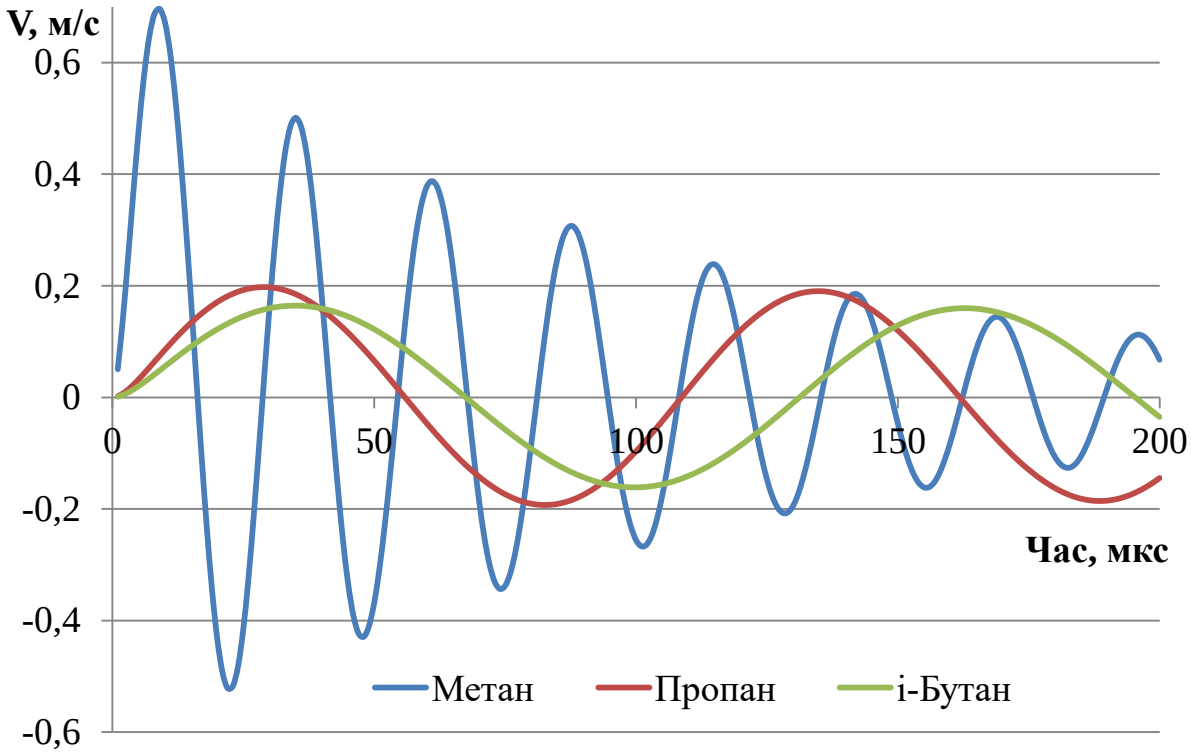


Рис. 5.40. Швидкість руху стінки бульбашки

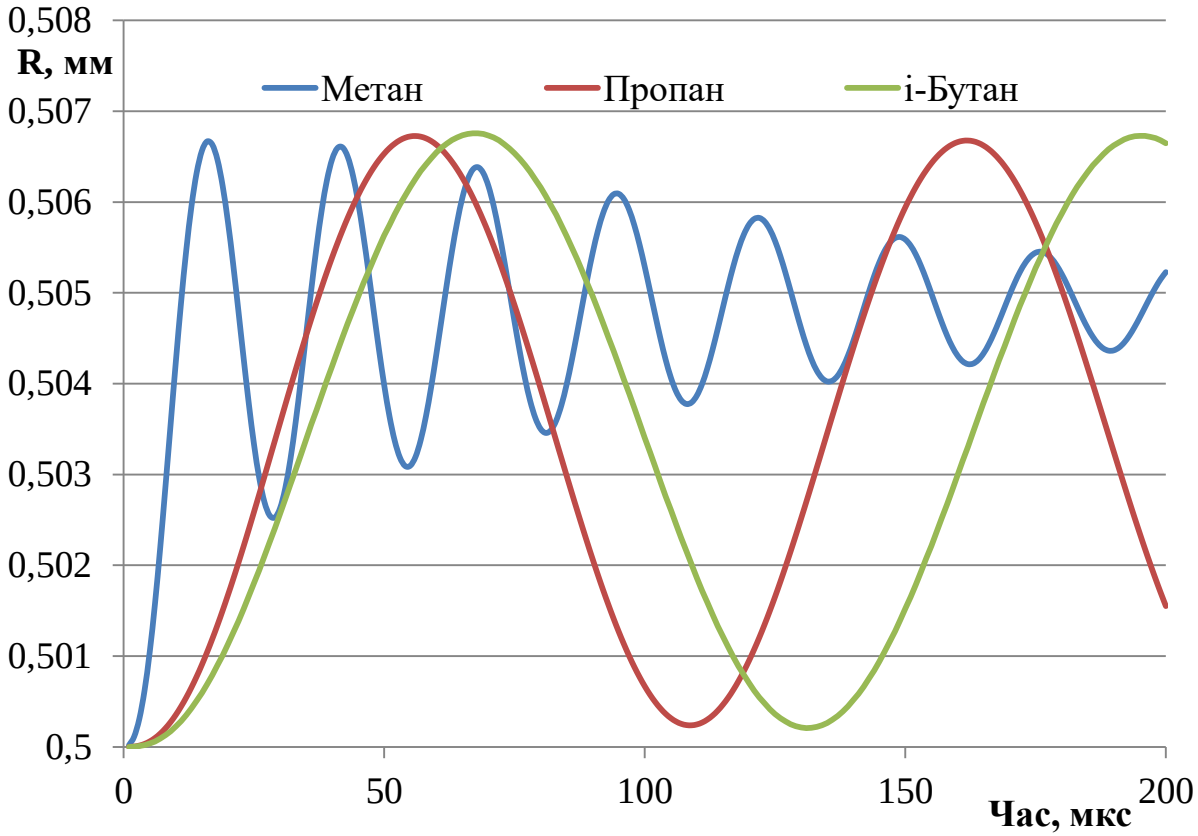


Рис. 5.41. Радіус бульбашки для різних газів

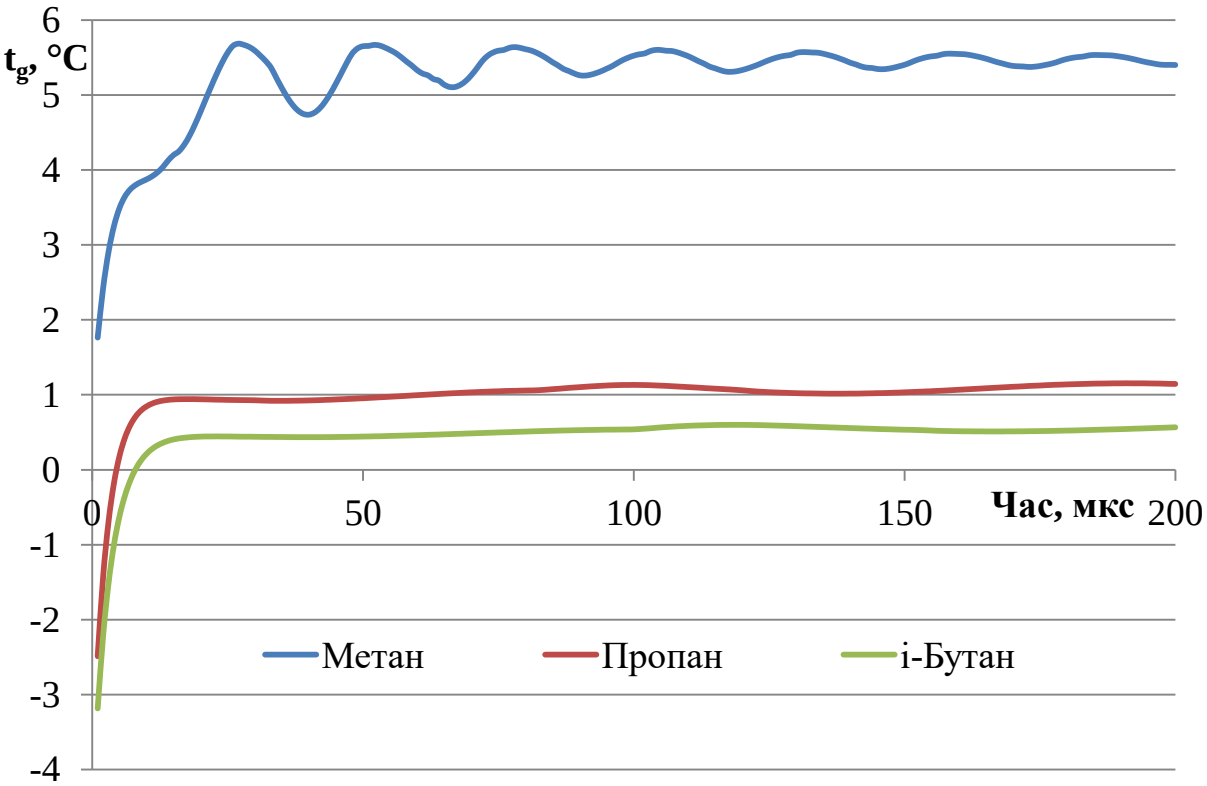


Рис. 5.42. Температура газового середовища бульбашки

Спочатку прогрівається газопарове середовище бульбашки до температури гідратоутворення, а потім спостерігається згасаючий коливальний процес. Період початкового розігріву бульбашок становить близько 15 мкс і є приблизно рівним для бульбашок з різними газами.

Рис. 5.43 показує схожість процесу гідратоутворення для бульбашок з різними газами. Інтенсивність утворення гідрату метану приблизно у 8–9 разів більша за інтенсивність утворення гідрату пропану та ізобутану. Очевидно, що з підвищенням тиску інтенсивність утворення гідрату збільшується.

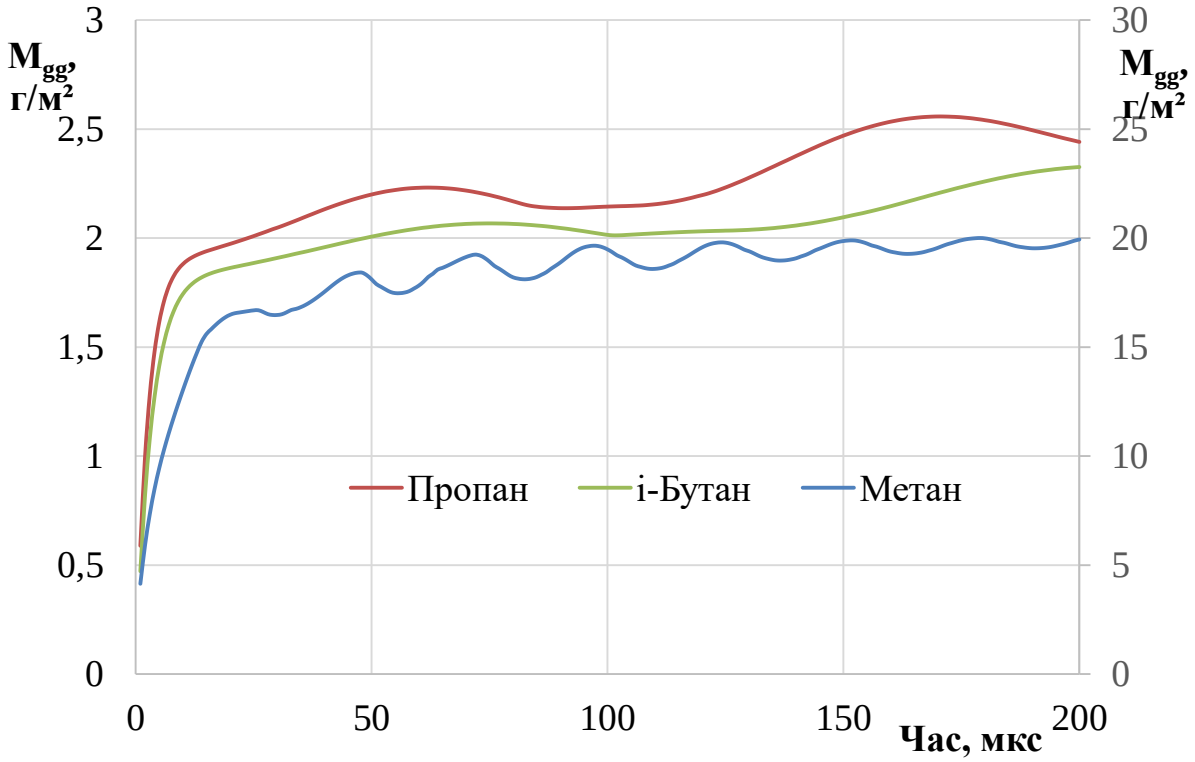


Рис. 5.43. Питома кількість гідрату (метан– по правій осі, пропан та ізобутан– по лівій)

Таким чином, для вуглеводневих газів процес гідратоутворення відбувається схожим чином. Проте під час моделювання необхідно враховувати, що при рівності розміру бульбашок та перепаду температур швидкість утворення гідрату метану приблизно у 8 разів більша, аніж у пропану, і в 9 разів більша, ніж в ізобутану.

5.7. Висновки до розділу 5

1. Кожна бульбашка має два періоди гідратоутворення: період початкового прогрівання і період стабільної температури. Максимальна швидкість утворення гідратів спостерігається у період прогрівання газу в бульбашці. Цей період є найбільш продуктивним, проте має малу тривалість 2÷40 мкс. Основна частина гідрату утворюється в періоді стабільної температури за рахунок відведення теплоти у зовнішні шари рідини. Зниження температури газу в бульбашці інтенсифікує процес гідратоутворення, проте має свою межу, при якій починається обмерзання міжфазної поверхні.

2. Швидкість утворення гідрату зростає лінійно пропорційно до різниці температур рівноважного стану гідрату та температури води. З часом швидкість гідратоутворення поступово падає внаслідок погіршення теплообміну між зоною гідратоутворення і навколишніми шарами води.

3. Збільшення тиску вище рівноважного пропорційно прискорює процес гідратоутворення і може доповнюватися зниженням температури води та газу в бульбашці.

4. Таким чином, можна відмітити значний вплив двох факторів на швидкість утворення гідрату: початковий розігрів газопарового середовища бульбашок та втрати теплоти у рідину. Найбільша швидкість гідратоутворення характерна для бульбашок малого розміру (радіусом 0,01 мм і менше). Ділянка початкового розігріву тут дуже коротка й не відіграє значної ролі. Головним фактором гідратоутворення малих бульбашок є охолодження міжфазної поверхні водним середовищем. Проте, для отримання бульбашок такого розміру необхідні складні диспергатори і додаткові витрати енергії.

У бульбашок діаметром 1 мм та більше основна частина гідрату утворюється на ділянці розігріву газового середовища бульбашки. Саме такі бульбашки найпростіше отримати в умовах барботажного режиму, однак швидкість гідратоутворення у цьому випадку мінімальна. Крім цього, великі бульбашки мають малу загальну площу поверхні контакту фаз.

5. Результати розрахунків кількості синтезованого гідрату свідчать, що концентрація ПАР практично не впливає на процес гідратоутворення на поверхні бульбашок великого розміру. Застосування ПАР для бульбашок маленького розміру призводить до сповільнення гідратоутворення. Результати цих дослідів переконливо доводять, що прискорення гідратоутворення при додаванні ПАР відбувається не за рахунок зміни динамічних властивостей бульбашок, а за рахунок збільшення часу існування малих бульбашок у рідині.

6. У різних вуглеводневих газів процес гідратоутворення відбувається схожим чином. Проте, необхідно враховувати, що при рівності розміру бульбашок та перепаду температур швидкість утворення гідрату метану приблизно у 8 разів більша, аніж у пропану, і в 9 разів більша, ніж в ізобутану.

7. У роботах [5.26, 5.27] автором наведено результати дослідження впливу початкової температури, температури рідини, тиску газу, розміру бульбашок, концентрації поверхнево-активних речовин та виду газу на інтенсивність масообмінних процесів при кристалізації газогідратів на міжфазній поверхні. У роботі [5.28] наведено результати експериментальних досліджень та проаналізовано вплив теплофізичних факторів на характеристики отриманого газогідрату.

Список використаних джерел до розділу 5

5.1. Запорожец Е. П. Особенности гидратообразования одно- и многокомпонентных газов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2016. – Т.15, № 20. – С. 232 – 239.

5.2. Образование и разложение газовых гидратов метана при фильтрации газа / В.М. Троицкий, А.Ф. Соколов, В.А. Истомин, С.Г. Рассохин, В.П. Ваньков, А.В. Мизин // Вести газовой науки. – 2014. – № 4(20). – С. 135 – 145.

5.3. Максимова Э.А. Освоение газогидратных технологий – путь к получению дополнительного энергоресурса в Украине / Э.А. Максимова, К.А.

Ганушевич, Е.С. Сай // Геотехнічна механіка. – 2013. – Вип. 110. – С. 107 – 115. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/gtm_2013_110_13

5.4. Макогон Ю.Ф. Вискерные кристаллы газогидратов / Ю.Ф. Макогон, Дж. С. Хольсти // Российский химический журнал. – 2003. – Т47, № 3. – С. 43 – 48.

5.5. Макогон Ю.Ф. Газогидраты. История изучения и перспективы освоения / Ю.Ф. Макогон // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2010. – № 2. – С.5 – 21.

5.6. Шнюков Е.Ф. Грязевулканические залежи газогидратов метана в Черном море / Е.Ф. Шнюков, В.П. Коболев // Геологія і корисні копалини Світового океану. – 2018. – № 1. – С. 5 – 34.

5.7. Запорожец Е.П. Теоретические модели образования газовых гидратов / Е.П. Запорожец, Н.А. Шостак // Научные труды КубГТУ. – 2014. – № 4. – С. 84 – 100.

5.8. Кузнецов А.Ф. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований / Ф.А. Кузнецов, В.А. Истомин, Т.В. Родионова // Российский химический журнал. – 2003. – Т.47, № 3. – С. 3 – 18.

5.9. Чувилин Е.М. Экспериментальное изучение образования гидратов CO_2 в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород / Е.М. Чувилин, О.М. Гурьева // Криосфера Земли. – 2009. – Т. 13, № 3. – С. 70 – 79.

5.10. Особенности кинетики гидратообразования метана в водных растворах электролитов / Нефёдов П. А., Джеджерова А. А., Истомин В. А., Долгаев С. И., Квон В. Г. // Вести газовой науки. – 2014. – № 2(18). – С. 83 – 89.

5.11. Шагапов В.Ш. Моделирование динамики образования и разложения газогидратных частиц при их всплытии в воде / Шагапов В.Ш., Тазетдинов Б.И. // Вестник Самарского государственного университета. Естественнонаучная серия. Механика. – 2013. – 9/2 (110). – С. 134 – 140.

5.12. Кильдибаева С.Р. Моделирование процесса всплытия гидратных частиц в куполе [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 3. – Режим доступа:

https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=13063

5.13. Запорожец Е.П. Теоретические аспекты кинетики газовых гидратов / Е.П. Запорожец, Н.А. Шостак // Записки Горного института. – 2014. – Т. 210. – С. 11 – 20.

5.14. Воробьев А.Е. Газовые гидраты. Технологии воздействия на нетрадиционные углеводороды: учеб. пособие / А.Е. Воробьев, В.П. Малюков. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: РУДН, 2009. – 289 с.

5.15. Чиглинцева А. С. Математическое моделирование процесса образования гидратной оболочки на поверхности газовых пузырьков / А. С. Чиглинцева, А. А. Русинов // Вестник Башкирск. ун-та. – 2013. – № 3. – С. 662 – 667.

5.16. Донцов В.Е. Процессы растворения и гидратообразования за ударной волной в жидкости с пузырьками из смеси азота и углекислого газа при наличии поверхностно-активного вещества / В.Е. Донцов // Теплофизика и аэромеханика. – 2009. – Т. 16, № 1. – С. 89 – 101.

5.17. Чернов А.А. Новые методы получения газогидратов / А.А. Чернов, И.В. Мезенцев, А.В. Мелешкин, А.А. Пильник // Современная наука. Исследования, идеи, результаты, технологии. – 2015. – № 1 (16). – С. 159 – 164.

5.18. Семенов М. Е. Исследование особенностей искусственного получения гидратов метана и этана в условиях свободной конвекции / М. Е. Семенов, А. Ф. Сафронов, Е. Ю. Шиц // Газохимия. – 2011. – № 1(17). – С. 18 – 23.

5.19. Направления современных исследований газовых гидратов / В. А. Истомин, В. С. Якушев, В. Г. Квон, С. И. Долгаев, Е. М. Чувилин // Газохимия. – 2009. – №1 (5). – С. 56 – 63.

5.20. Bondarenko V. Study of the formation mechanism of gas hydrates of methane in the presence of surface-active substances / V. Bondarenko, O. Svietkina, K. Sai // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – 5/6 (89). Technology organic and inorganic substances. – P. 48 – 55.

5.21. Кемпбел Д. М. Очистка и переработка природных газов / Д. М. Кемпбел; пер. с англ. –М.: Недра, 1977. – 349 с.

5.22. Макогон Ю. Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования. – М.: Недра, 1985. – 232 с.

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

5.24. Семенов М.Е. Изучение особенностей процессов образования и механохимической переработки синтетических гидратов природного газа / М.Е. Семенов, Л.П. Калачева, Е.Ю. Шиц// ELMİ ƏSƏRLƏR PROCEEDINGS: науч. тр. – 2014. – № 4. – С. 40 – 45.

5.25. Федорова А.Ф. Состав и физико-химические свойства гидратов природных газов Иреляхского и Средневилюйского месторождений / А.Ф. Федорова, Л.П. Калачева // НефтеГазоХимия. – 2015. – № 3. – С. 85 – 88.

5.26. Pavlenko A. Study of the effect of thermobaric conditions on the process of formation of propane hydrate / A. Pavlenko, B. Kutnyi, Yu. Holik // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 5/5 (89) 2017. P. 43–50.

5.27. Кутний Б. А. Аналіз впливу розміру газопарової бульбашки на процес гідратоутворення / Б. А. Кутний, А. М. Павленко, Н. М. Абдуллах // Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса Холодильна техніка та технологія Розділ 2. Енергетика та енергозбереження 2017. т.53 №3 С. 21–28.

5.28. Abdullah N. Influence of external factors on the process of hydrates development in laboratory conditions [Електронний ресурс] / N. Abdullah, B. Kutnyi // Technology audit and production reserves. – 2018. – 4/1(42). – P. 39 – 45. – URL: http://journals.uran.ua/tarp/article/view/141302/138822

РОЗДІЛ 6
ГІДРАТОУТВОРЕННЯ В БАРБОТАЖНИХ УСТАНОВКАХ

Одним з перспективних напрямів консервації горючих газів з метою їх зберігання та транспортування є виробництво штучних гідратів. Існує ряд пристроїв для штучного отримання газових гідратів: барботажні, розпилюючі установки, інжекторні, ультразвукові, ударні й ін. Барботажні установки – одні з найпростіших пристроїв для здійснення процесу гідратоутворення. Вони забезпечують високу надійність в експлуатації та можуть застосовуватися як самостійно, так і бути складовою частиною апаратів комбінованого типу.

6.1. Конструкції барботажних установок

Принцип роботи барботажних установок такий. У ємність (реактор), де під надлишковим тиском знаходиться вода, подають газ-гідратоутворювач. Газовий гідрат утворюється на поверхні бульбашок газу різного розміру, які надходять в нижню частину реактора і потім поступово підіймаються вгору. За рахунок коалесценції може відбуватися збільшення розміру бульбашок або їх подрібнення у разі застосування механічних перемішуючих пристроїв. Газ, що не прореагував, забирається з верхньої частини реактора, стискається і подається в газопровід для рециркуляції. Гідрат, який утворився, спливає та забирається з верхньої частини реактора.

У таких апаратах газові бульбашки мають достатньо великі розміри (3÷20 мм), які практично не залежать від конструкції газорозподільного пристрою, а визначаються лише умовами стійкості газових бульбашок у турбулентному газорідинному потокові [6.1, 6.2]. Поверхня контакту фаз порівняно невелика і, як правило, не перевищує 200÷250 $м^2/м^3$. Об’ємний коефіцієнт масоперенесення звичайно знаходиться в межах 0,01÷0,05 $с^{-1}$. Головною перевагою барботажних установок є можливість керування

температурним режимом газового середовища бульбашок, що має велике значення в гідратоутворюючому процесі.

Для розрахунку барботажного апарату важливо визначитися з його типом, установити тип барботера, уточнити його конструкцію (розміри), визначити середній розмір бульбашок та частоту їх надходження. Це дозволяє визначати площу міжфазної поверхні, коефіцієнти тепло- та масообміну на міжфазній поверхні.

Типові конструкції барботажних установок наведено в [6.3]. Характерною особливістю барботажних колон є слабка циркуляція рідини. Це дозволяє гідрату спливати у верхню частину апарату. Пропускна здатність барботерів по газу обмежується його приведеною швидкістю (віднесеною до площі вільного перерізу апарата) приблизно 0,1 м/с.

Від конструкції барботера залежить продуктивність роботи апарата, його надійність, рівномірність розподілу бульбашок по перерізу колони, розмір бульбашок та ряд інших параметрів. Конструкції барботерів можна розділити на декілька видів: трубчасті, тарілчасті, газорозподільні сопла [6.4]. Трубчастий барботер конструктивно найбільш простий, проте він не забезпечує рівномірного розподілу газу по перерізу апарату і малопродуктивний.

Конструкції тарілчастих барботерів дуже різноманітні, проте для гідратоутворення можна застосувати лише варіант на основі листа з отворами. Такий барботер має більш рівномірний розподіл бульбашок по перерізу апарату, ніж трубчастий, однак потребує горизонтального встановлення.

Застосування газорозподільного сопла дозволяє отримати найвищу продуктивність апарату, надати масиву води обертального руху для збільшення газовмісту апарату. Унаслідок значної кінетичної енергії струменя газу у воді утворюються бульбашки різного розміру. Можливе обмерзання насадки при зниженні температури газу нижче 0 °С.

При роботі трубчастих та тарілчастих барботерів газ відривається від отворів, як правило, у вигляді окремих бульбашок. Спостерігаються вільний та

ланцюговий режими руху бульбашок. Вільний режим спостерігається при малих витратах газу і характеризується великими відстанями між окремими бульбашками. При збільшенні витрат газу відстань між окремими бульбашками скорочується, і вони починають рухатися спільним ланцюжком. При застосуванні як диспергаторів сопел газ з них потрапляє у воду у вигляді струменя, який швидко втрачає свою кінетичну енергію і розпадається на окремі бульбашки різного розміру.

6.2. Розрахунок барботажних апаратів

6.2.1. Поверхня контакту фаз

Для отримання бульбашок у барботажних апаратах застосовуються щілясті фільтросні елементи та перфоровані труби [6.5]. Багато літературних джерел [6.6−6.8] фільтросні елементи відносять до таких, що створюють бульбашки малого розміру, а перфоровані труби– бульбашки середнього розміру. Як показують дослідження [6.9], різниця в розмірах бульбашок проявляється лише на невеликій відстані від барботера, оскільки малі бульбашки швидко коалесцують, утворюючи бульбашки розміром не менше 5÷7 мм. Також цими дослідженнями встановлено, що зменшення діаметра отворів газорозподілювача у 10 разів практично не впливає на поверхню контакту фаз і швидкість масообміну. Зменшення отворів барботера, наприклад при застосуванні фільтросних елементів, потребує гарного попереднього очищення газу. Тому в колонах промислового типу частіше застосовують трубчасті або тарілчасті барботери.

Розміри бульбашок у барботажному шарі мало залежать від перфорації тарілки. Дослідження різних авторів показують, що у межах діаметрів від 0,26 до 4 мм і швидкостях газу від 0,003 до 0,08 м/с розміри бульбашок залежать лише від фізичних властивостей середовища. Проте решітки з отворами діаметром менше 0,8 мм дають стабільнішу структуру газорідинного шару.

У газорідинних системах, які утворюються чистими рідинами (без ПАР), вирізняють три режими барботажу: бульбашковий, динамічної стільникової піни та динамічної нестільникової піни. Якщо у рідині є ПАР, то вони сприяють утворенню стійкого двофазного шару навіть після припинення подачі газу.

При невеликих значеннях швидкості газового потоку w_a (віднесеної до перерізу апарату), близьких до швидкості спливання бульбашок у рідині (v_b=0,1÷0,4 м/с), спостерігається бульбашковий режим. Критичну швидкість газу в отворі барботера, вище якої бульбашковий режим порушується, можна визначити за формулою [6.10]

$$w_{KP} = \frac{2}{3} v_b \left(\frac{d_b}{d_0} \right)^2, \qquad (6.1)$$

де d_b – діаметр газових бульбашок, мм; d_0 – діаметр отворів барботера, мм.

При бульбашковому режимі в рідині спливають невеликі бульбашки, діаметр яких (d_b) визначається діаметром отворів барботера (d_O), властивостями рідини і майже не залежить від тиску. Цей режим спостерігається лише у випадку, коли швидкість газу в отворах барботера v_o не перевищує швидкості спливання газових бульбашок v_b ($v_o \leq v_b$).

Розмір бульбашок, які відриваються від отворів барботера розміром d_O=1÷5 мм при бульбашковому режимі барботажу, можна визначити за формулою [6.10]

$$d_b = \sqrt[3]{\frac{6 d_o \sigma}{(\rho_r - \rho_b) g}}, \qquad (6.2)$$

де σ – поверхневий натяг, Н/м; ρ_r і ρ_b – густина рідини та газового середовища бульбашки відповідно, кг/м^3; g – прискорення вільного падіння, м/с^2.

Якщо отвори барботера менші від 1 мм, то відривний розмір бульбашок визначають з урахуванням змочуваності поверхні. У процесі свого утворення бульбашка збільшується в розмірах доти, доки не досягне відривного діаметра.

Для умов кипіння на плоскій горизонтальній поверхні в роботі [6.11] наведено формулу для визначення відривного діаметра бульбашки

$$d_b = 0,0208\Theta\sqrt{\frac{\sigma}{(\rho_r - \rho_b)g}}, \qquad (6.2^*)$$

де Θ – крайовий кут, градуси. Формули (6.2) та (6.2*) показують шляхи зменшення розміру бульбашок: зменшення крайового кута, розміру отворів барботера й сили поверхневого натягу (застосування ПАР).

Мінімальний крайовий кут мають гарно змочувані (гідрофільні) поверхні. Проте відомо, що гідрофільність твердих тіл може різко знижуватися при адсорбції на поверхні молекул ПАР [6.12]. Підбір матеріалів, які при застосуванні ПАР мають гідрофільні властивості, потребує додаткових досліджень. Додавання ПАР у кількості 0,2 % дозволяє зменшити поверхневий натяг на межі «вода–газ» до величини σ=0,021 Н/м [6.13]. Досліди показують, що подальше збільшення концентрації ПАР практично не впливає на величину поверхневого натягу.

При зменшенні діаметра отворів барботера необхідно збільшувати їх кількість для уникнення обмерзання насадки. Ідеальним рішенням у цьому випадку є фільтросні елементи на основі спечених порошків.

Промислові барботажні колони звичайно працюють у режимі динамічної стільникової піни. Цей режим спостерігається, коли швидкість газу в отворах газорозподільних перевищує швидкість вільного спливання бульбашок ($v_o > v_b$). Для бульбашок газу у воді v_b =0,23÷0,26 м/с. Швидкість газу в отворах барботера, як правило, набагато більша і може сягати 10÷15 м/с. При цьому газ виривається з отвору у вигляді струменя, який розпадається на окремі бульбашки на невеликій відстані від барботера. Верхня границя існування режиму стільникової піни визначається умовою

$$K_b = \frac{v_g}{\sqrt[3]{v_r g}} \le 18, \qquad (6.3)$$

де K_b – критерій барботажу; v_g – приведена швидкість газу, м/с; v_r – в'язкість рідини, м^2/с.

Середній розмір газових бульбашок для цього режиму можна визначити за формулою

$$d_b = 1{,}5\left(\frac{\sigma^3}{\rho_r E^2}\right)^{0{,}2}, \qquad (6.4)$$

де E – швидкість дисипації енергії в одиниці об'єму рідини, яка заповнює барботер, Вт/м^3. Для барботажних колон E обчислюється за формулою

$$E = v_g \rho_r g. \qquad (6.5)$$

Численними дослідженнями [6.9, 6.14, 6.15] установлено, що для малих діаметрів бульбашок (d<1,5 мм) їх швидкість підйому знижується зі зменшенням діаметра бульбашки, рис. 6.1.

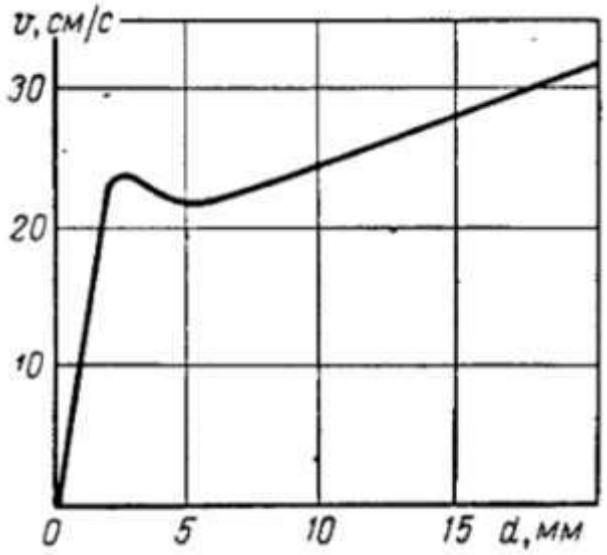


Рис. 6.1. Залежність швидкості спливання бульбашок у воді від їх діаметра (без ПАР)

У звичайному барботері утворюються бульбашки розміром 3÷10 мм. Рис. 6.6. показує, що за відсутності ПАР для таких діаметрів бульбашок швидкість їх спливання є практично постійною 0,22÷0,25 м/с. Додавання у воду ПАР (у кількості 10^{-3}÷10^{-5} моль/л) призводить до сповільнення швидкості спливання

бульбашок розміром більше 1 мм у два і більше рази. У роботі [6.16] швидкість спливання таких бульбашок рекомендується визначати за формулою

$$v_b = \sqrt{2}\left(\frac{(\rho_r - \rho_b)g\sigma}{\rho_r^2}\right)^{0,25}. \qquad (6.6)$$

Якщо у якості барботера застосовується сопло, то режим витікання газу характеризують параметром **Ф**

$$\Phi = 1 + \left(1 + \frac{We^2}{Fr}\right)^{0,5}, \qquad (6.7)$$

де *We* – критерій Вебера; *Fr* – критерій Фруда. Їх значення можна визначити за формулами:

$$We = \frac{w^2 d_o \rho_r}{\sigma}; \qquad (6.8)$$

$$Fr = \frac{w^2}{g d_o}, \qquad (6.9)$$

де w – швидкість руху газу через отвір, м/с.

Вважається, що при Ф<27 спостерігається режим вільних бульбашок. При Ф≥27 – ланцюговий режим.

Для Ф<27 розмір бульбашок розраховують за формулою

$$d_b = 0,9\left(\frac{3\sigma d_o}{\rho_r g}\right)^{\frac{1}{3}} \Phi^{0,5}. \qquad (6.10)$$

Для Ф≥27 розмір бульбашок обчислюють за формулою

$$d_b = 0,5\left(\frac{3\sigma d_o}{\rho_r g}\right)^{\frac{1}{3}} \Phi^{\frac{1}{3}}. \qquad (6.11)$$

Частота утворення бульбашок має великий вплив на газовміст рідини. Дослідження різних авторів свідчать, що наявність сусідніх отворів і висота барботажного шару не створюють суттевого впливу на частоту утворення бульбашок [6.17]. Частота чергування газових бульбашок у рідині приблизно дорівнює частості утворення бульбашок над поверхнею барботажної решітки

при будь-яких витратах газу [6.10]. Отже, головне подрібнення газового потоку відбувається саме на решітці, а не в рідині.

Частоту утворення бульбашок визначають за формулою, $с^{-1}$,

$$f_b = 6\frac{v_K S_K}{\pi d_b^3}, \tag{6.12}$$

де v_K – швидкість газу в каналі, м/с; S_K – площа перерізу каналу насадки (барботера), $м^2$.

Кількість бульбашок у воді

$$n_b = z\frac{h_{gr}}{v_b} f_b, \tag{6.13}$$

де z – кількість джерел утворення бульбашок; h_{gr} – висота газорідинної суміші в апараті, м.

Об’єм газової фази в апараті визначають за формулою

$$V_g = n_b \pi \frac{d_b^3}{6} = \frac{h_{gr} \cdot L_g}{v_b}. \tag{6.14}$$

де L_g – об’ємні витрати газу, $м^3/с$.

Важливою характеристикою газорідинної суміші в будь-якому барботажному апараті є об’ємний газовміст [6.10]

$$\varepsilon_g = \frac{V_g}{V_{gr}} = \frac{V_g}{V_r + V_g}, \tag{6.15}$$

де V_g – об’єм газу, що міститься в об’ємі газорідинної суміші апарату, $м^3$; V_{gr} – об’єм газорідинної суміші, яка заповнює апарат, $м^3$; V_r – об’єм рідини в газорідинній системі, $м^3$. В умовах постійних витрат газу

$$\varepsilon_g = \frac{S_g}{S_{gr}} = \frac{v_g}{u_g}, \tag{6.16}$$

де S_{gr} – площа вільного перерізу апарату, зайнята газорідинною сумішшю, $м^2$; S_g – площа перерізу апарата, зайнята газом, $м^2$; v_g – приведена швидкість газу (до площі вільного перерізу апарата), м/с; u_g – істинна швидкість газу в апараті, м/с.

Висоту шару газорідинної суміші в апараті можна розрахувати

$$H_{gr} = \frac{H_r}{1-\varepsilon_g}, \tag{6.17}$$

де H_r – висота вихідного шару рідини, м.

Для розрахунку висоти газорідинного шару в бульбашковому режимі барботажних апаратів застосовують формулу

$$H_{gr} = \frac{H_r}{1-0,91\frac{w_a}{u}\left(\frac{d_o}{z}\right)^2}, \tag{6.18}$$

де w_a – швидкість газового потоку в апараті, м/с; u – швидкість спливання газових бульбашок, м/с; d_0 – діаметр отворів барбортера, м; z – крок між отворами барботера, м.

Для пінного режиму, коли діаметр барботера менший від діаметра апарата для визначення висоти барботажного шару, можна застосувати формулу

$$H_{gr} = H_r + 0,506\frac{d}{D}h^{0,6}w_a^{0,5}, \tag{6.19}$$

де множник d/D – співвідношення діаметра барботера до діаметра апарата.

Густину газорідинної суміші знаходять за формулою

$$\rho_{gr} = \rho_r\left(1-\varepsilon_g\right) + \rho_g \cdot \varepsilon_g, \tag{6.20}$$

де ρ_r і ρ_g – густина рідини та газу, кг/м^3.

При барбортуванні газу через рідину утворюється поверхня контакту фаз F_g. Величина міжфазної поверхні визначається за формулою

$$F_g = \frac{6V_g}{d_b} = \frac{6S}{d_b}\left(H_{gr} - H_r\right), \tag{6.21}$$

де S – площа перерізу апарата, м^2.

Для аналізу ефективності роботи барботажних апаратів часто користуються питомою площею міжфазної поверхні

$$S_V = \frac{F_g}{V_{gr}}. \tag{6.22}$$

Питома площа міжфазної поверхні визначається властивостями рідини та газу, їх швидкостями і практично не залежить від виду газорозподільних. Якщо припустити, що газорідинна суміш містить однорідні бульбашки кульової форми із середнім діаметром d_b, то

$$S_V = \frac{6\varepsilon_g}{d_b} . \qquad (6.23)$$

Найбільш суттєвий вплив на величину S_V створюють наявні в рідині ПАР.

6.2.2. Теплообмінні процеси на міжфазній поверхні

Важливою умовою утворення газового гідрату є активний процес відведення теплоти від зони реакції. Оскільки головні масообмінні процеси відбуваються на поверхні бульбашок, можна окреслити такі шляхи її охолодження:

– охолодження води в межах реактора, яке організовують шляхом подачі охолоджувальної рідини в «рубашку» реактора. Цей спосіб характеризується простотою застосування, низькою вартістю й малою ефективністю, особливо для апаратів великих розмірів;

– охолодження води за межами реактора (у теплообміннику). Такий спосіб потребує застосування додаткового теплообмінного обладнання, що ускладнює конструкцію. Характеризується можливістю обмерзання охолоджувальних поверхонь теплообмінника і можливістю створення бульбашок малого розміру в апаратах струминного типу;

– зниження температури газу за рахунок ефекту Джоуля-Томсона. Реалізується шляхом дроселювання газу перед його контактом з водою. Характеризується простотою виконання, низькою вартістю та можливістю обмерзання сопла при великих перепадах тиску. Переважна кількість газу утворює бульбашки великого розміру;

– зниження температури газу в бульбашці шляхом випаровування рідких компонентів газової суміші. Цей метод характеризується високою

ефективністю відведення теплоти з міжфазної поверхні, бульбашками великих розмірів і може застосовуватися лише для газів, які зріджуються при температурі, вищій за 273 К.

В існуючій літературі найбільш широко висвітлено питання теплообміну між внутрішнім середовищем та стінкою реактора. На основі численних досліджень у роботі [6.10] зроблено висновок, що коефіцієнт теплопередачі барботажних колон не залежить від: властивостей газу; тиску в апараті (до 2 МПа); поверхневого натягу; конструкції газорозподільних; напряму теплового потоку; слабо залежить від діаметра апарата.

Істотний вплив на коефіцієнт тепловіддачі створює приведена швидкість барботуючого газу v_g та властивості рідини (в'язкість, теплопровідність). Термічний опір обмежується теплопередачею в пристінній зоні рідини. Для розрахунків коефіцієнта тепловіддачі в барботажних шарах рідин з в'язкістю до 0,1 Па·с, середньою газоємністю $\varepsilon_g \leq 0{,}3$ і з $K_b \leq 18$ можна застосувати критеріальне рівняння [6.10]

$$Nu = 0{,}146 K_b^{0{,}25} \, \mathrm{Pr}^{1/3}, \qquad (6.24)$$

де Nu – критерій Нуссельта ($Nu = \dfrac{\alpha l_s}{\lambda_r}$; l_s – масштаб товщини пристінного шару, що дорівнює $l_s = \left(\dfrac{\nu_r^2}{g} \right)^{1/3}$); K_b – критерій режиму барботажу, формула (6.3).

Теплообмін на міжфазній поверхні газової бульбашки. У теплообміні між бульбашкою та рідиною приймають участь декілька процесів, інтенсивність яких дуже різниться: теплообмін у рідині біля поверхні бульбашки, теплообмін між газовим середовищем бульбашки та її стінкою і теплопровідність газового середовища бульбашки. Найменш інтенсивний із цих процесів обмежує швидкість передачі теплоти між газом та рідиною.

Для кількісного оцінювання впливу окремих факторів порівняємо між собою швидкість цих процесів. Теплообмін на зовнішній поверхні кулі описується критеріальним рівнянням [6.18]

$$\overline{Nu} = 0,43 + 0,583\,\mathrm{Re}^{0,471}\,\mathrm{Pr}^{0,31}, \qquad (6.25)$$

де Re – критерій Рейнольдса.

Для декількох характерних діаметрів бульбашок пропану у воді результати розрахунку зведено в таблицю 6.1.

Таблиця 6.1

Теплообмін на зовнішній поверхні бульбашки пропану

Розрахункові величини	Діаметр бульбашки, мм			
	1	5	10	15
Швидкість спливання, м/с	0,1	0,22	0,25	0,28
Критерій Рейнольдса (Re)	56	615	1397	2346
Критерій Прандтля (Pr)	12.98	12.98	12.98	12.98
Критерій Нуссельта (Nu)	9,02	27,0	39,5	50,3
Коеф. теплообміну (α), Вт/(м^2·°С)	15040	8999	6588	5594
Час нагрівання бульбашки, с	$1,22\cdot10^{-4}$	$1,02\cdot10^{-3}$	$2,78\cdot10^{-3}$	$4,91\cdot10^{-3}$
Переміщення бульбашки, мм	0,0122	0,2240	0,6953	1,3758

Результати розрахунку за табл. 6.1 показують, що теплообмінні процеси на зовнішній поверхні бульбашки відбуваються дуже інтенсивно.

В основі теплообміну між газовим середовищем бульбашки та її міжфазною поверхнею лежить дифузійний масовий потік, який описується рівнянням, кг/(м^2·с),

$$I_g = \frac{2D_g}{d/2}\left(\rho_g - \rho_{gR}\right). \qquad (6.26)$$

Виходячи з різниці температур, різницю густин можна оцінити за формулою, кг/м^3,

$$\rho_g - \rho_{gR} = \frac{P\mu}{R}\left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_{gR}}\right). \quad (6.27)$$

Тепловий потік, який передається з дифундуючим газом,

$$Q_g = \pi d^2 I_g c_g \left(T_{gR} - T_g\right). \quad (6.28)$$

Результати розрахунку зведено в таблицю 6.2.

Таблиця 6.2.

Теплообмін на внутрішній поверхні бульбашки пропану

Розрахункові величини	Діаметр бульбашки, мм			
	1	5	10	15
Швидкість спливання, м/с	0,1	0,22	0,25	0,28
Коефіцієнт молекулярної дифузії, $м^2/с$ (Т=273 К, Р=0,3 МПа)	$3{,}26\cdot10^{-6}$	$3{,}26\cdot10^{-6}$	$3{,}26\cdot10^{-6}$	$3{,}26\cdot10^{-6}$
Різниця густин при різниці температур 10 °С, $кг/м^3$	0,206	0,206	0,206	0,206
Дифузійний масовий потік, $кг/(м^2\cdot с)$	26,8	5,35	2,68	1,78
Час нагрівання бульбашки, с	$3{,}67\cdot10^{-5}$	$9{,}18\cdot10^{-4}$	$3{,}67\cdot10^{-3}$	$8{,}27\cdot10^{-3}$
Переміщення бульбашки, мм	0,0037	0,202	0,919	2,315

Результати розрахунку (табл. 6.2) показують, що теплообмін на внутрішній поверхні бульбашки також відбувається дуже інтенсивно, особливо для бульбашок малого розміру.

Звичайно процес теплообміну всередині газового середовища бульбашки буде складатися з перенесення теплоти шляхом теплопровідності газу та конвективними потоками. Для бульбашок розміром до 15 мм впливом конвекції можна нехтувати. Тоді, процес передачі теплоти шляхом теплопровідності всередині бульбашки визначається за формулою

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial t}{\partial r}\right), \tag{6.29}$$

де a – температуропровідність газу, м/с. За таких початкових та граничних умов:

$$\begin{aligned} &t(r,0) = t_o; \\ &t(R,\tau) = t_r = const; \\ &\frac{\partial t}{\partial r}(0,\tau) = 0. \end{aligned} \tag{6.30}$$

З рішення задачі охолодження кулі лише за рахунок теплопровідності за граничних умов 1-го роду [6.19] відомо, що процес теплопередачі практично завершується при значенні критерію Фур'є Fo≥0,4. Отже, можна визначити час через який газ усередині бульбашки повністю нагріється, с,

$$\tau = \frac{Fo \cdot R^2}{a}. \tag{6.31}$$

Результати розрахунку теплопровідності газу бульбашок наведено в табл. 6.3.

Таблиця 6.3 показує, що процес нагрівання бульбашки за рахунок теплопровідності газу є найбільш повільним. Якщо висота шару рідини нижча за необхідну для завершення перехідних процесів, то залишковий середній перепад температур можна визначити за формулою [6.19]

$$\Delta t_\tau = \Delta t_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^2\pi^2} \ell^{-n^2\pi^2 Fo}, \tag{6.32}$$

де Δt_0 – початкова різниця температур міжфазної поверхні та газу бульбашки.

Необхідну початкову температуру газу в бульбашці можна отримати шляхом його дроселювання на щілястій насадці. Вважаючи процес дроселювання адіабатним, необхідний початковий тиск газу (P_1) перед насадкою можна визначити за формулою, МПа,

$$P_1 = P_2\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{k}{k-1}}, \tag{6.33}$$

де k – показник адіабати; P_2 – тиск в апараті, МПа; T_2 – необхідна температура газу після дроселювання, К; T_1 – початкова температура газу, К.

Таблиця 6.3.

Теплопровідність газу в бульбашці пропану

Розрахункові величини	Діаметр бульбашки, мм			
	1	5	10	15
Швидкість спливання, м/с	0,1	0,22	0,25	0,28
Температуропровідність пропану, м/с (Т=273 К, Р=0,3 МПа)	$1{,}44\cdot10^{-6}$	$1{,}44\cdot10^{-6}$	$1{,}44\cdot10^{-6}$	$1{,}44\cdot10^{-6}$
Критерій Фур'є (Fo)	0,4	0,4	0,4	0,4
Час нагрівання бульбашки, с	0,07	1,74	6,94	15,63
Переміщення бульбашки, мм	6,94	382	1736	4375

Для визначення кількості теплоти, яка відводиться із зони утворення гідрату, складемо тепловий баланс. Питомі теплові потоки біля поверхні бульбашки, Вт/м^2,

$$q_{gg} = q_r + q_g, \tag{6.34}$$

де q_{gg} – питомі теплонадходження при утворенні гідрату; q_r – питомий тепловий потік між поверхнею бульбашки та водним середовищем; q_g – питомий тепловий потік з поверхні гідратоутворення до газового середовища бульбашки.

Складові теплових потоків можна розкрити через відомі формули, Вт/м^2:

$$q_{gg} = \frac{r_{gg} m_{gg}}{F_b \tau}; \tag{6.35}$$

$$q_r = \alpha_r \left(t_{gg} - t_r\right); \tag{6.36}$$

$$q_r = \frac{m_g c_g \Delta t_g^{\Lambda}}{F_b}. \tag{6.37}$$

Підставимо значення теплових потоків у формулу (6.34) і визначимо масу утвореного гідрату

$$m_{gg} = \frac{F_b \tau}{r_{gg}} \left[\alpha_r \left(t_{gg} - t_r \right) + \frac{m_g c_g \Delta t_g^{\Lambda}}{F_b} \right]. \qquad (6.38)$$

Середньологарифмічний перепад температур, °С,

$$\Delta t_g^{\Lambda} = \frac{\Delta t_0 - \Delta t_\tau}{\ln \dfrac{\Delta t_0}{\Delta t_\tau}}. \qquad (6.39)$$

Таким чином, у випадку теплообміну між газом у бульбашці й водою найбільш повільним є процес теплопередачі шляхом теплопровідності газу всередині бульбашки. Саме він обмежує теплообмін між бульбашкою та рідиною.

6.2.3. Масообмінні процеси на міжфазній поверхні

В основі утворення гідрату лежать не тільки теплові, але й масообмінні процеси. Кожний з них за певних умов може обмежувати швидкість протікання реакції. З іншого боку, при «вдалому» співвідношенні теплових та масообмінних процесів гідрат можна отримувати швидко і високої якості.

Численні експериментальні дані щодо масообміну з газу до рідини в пустотних барботажних апаратах узагальнені в роботі [6.10] емпіричним критеріальним рівнянням

$$\frac{\beta_V l^2}{D_r} = 0{,}05 \,\mathrm{Re}_l \, Sc^{0{,}5} = 0{,}05 \cdot \frac{\nu_g l}{\nu_r} \cdot \left(\frac{\nu_r}{D_r} \right)^{0{,}5}, \qquad (6.40)$$

де β_V – об’ємний коефіцієнт масоперенесення з газу в рідину, $с^{-1}$; $\beta_V = \beta_F \cdot S_V$; Sc – число Шмідта; l – капілярна постійна; D_r – коефіцієнт молекулярної дифузії газу в рідину. Капілярна постійна

$$l = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho_r g}}. \qquad (6.41)$$

Поверхневий коефіцієнт масоперенесення з газу в рідину зі швидкістю дисипації енергії E в рідині

$$\beta_F = 0,24\sqrt{D_r\left(\frac{E}{V_r}\right)^{0,5}}\,. \tag{6.42}$$

Згідно із законом конвективної дифузії кількість газу, що передається до поверхні води,

$$M = \beta_F \cdot \Delta C \cdot F \cdot \tau\,. \tag{6.43}$$

Для оптимізації синтезу ГГ потрібно узгодити між собою тепло- та масообмінні процеси на міжфазній поверхні. З цією метою пропонуємо застосувати критерій оптимізації, який можна отримати розглядаючи систему рівнянь тепло- і масообміну біля міжфазної поверхні, Вт/м^2 та кг/(с·м^2)

$$\begin{cases} q = \alpha\left(T_\Gamma - T_0\right) \\ \Delta M = \beta_F\left(\rho_0 - \rho_\Gamma\right) \\ q = \dfrac{\Delta M r_{gg}}{\bar{m}_{gg}} \end{cases} \tag{6.44}$$

де r_{gg} – теплота дисоціації ГГ, Дж/кг; $\bar{m}_{gg}$ – масовий газовміст газогідрату, кг/кг.

Підстановка з системи рівнянь (6.44) дає співвідношення, (°С·м^3)/кг

$$\frac{\left(T_\Gamma - T_0\right)}{\left(\rho_0 - \rho_\Gamma\right)} = \frac{\beta_F r_{gg}}{\alpha \bar{m}_{gg}}\,. \tag{6.45}$$

Застосовуючи критерії Нусельта для теплообміну $Nu = \dfrac{\alpha l}{\lambda_g}$ та дифузії $Nu' = \dfrac{\beta_F l}{D_g}$, праву частину рівняння (6.45) можемо переписати, як

$$\frac{\beta_F r_{gg}}{\alpha \bar{m}_{gg}} = \frac{Nu'}{Nu}\frac{D_g r_{gg}}{\lambda_g \bar{m}_{gg}}\,, \tag{6.46}$$

де співвідношення критеріїв Нуссельта і є коефіцієнтом оптимізації синтезу ГГ

$$K_S = \frac{Nu}{Nu'}. \tag{6.47}$$

Для знаходження значення K_S, виразимо густину газу через тиск та температуру з рівняння термодинамічного стану

$$\rho = \frac{P\mu_g}{R_\mu TZ}. \tag{6.48}$$

В масообмінних апаратах, таких як барботажні колони, процеси відбуваються в умовах постійного тиску і коефіцієнт стисливості Z змінюється мало. У цьому випадку різницю густин з формули (6.45) можна визначити через різницю температур, кг/м^3

$$\rho_0 - \rho_\Gamma = \frac{P\mu_g}{R_\mu T_0 Z} - \frac{P\mu_g}{R_\mu T_\Gamma Z} = \frac{P\mu_g}{R_\mu Z}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_\Gamma}\right). \tag{6.49}$$

З урахуванням різниці густин газу, рівняння (6.45) набуває вигляду

$$\frac{\left(T_\Gamma - T_0\right)}{\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_\Gamma}\right)} = \frac{1}{K_S}\frac{D_g P\mu_g r_{gg}}{\lambda_g R_\mu Z\bar{m}_{gg}}. \tag{6.50}$$

Можна показати, що

$$\frac{\left(T_\Gamma - T_0\right)}{\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_\Gamma}\right)} = T_0 \cdot T_\Gamma \ . \tag{6.51}$$

З урахуванням (6.51) з рівняння (6.50) отримаємо значення коефіцієнта оптимізації

$$K_S = \frac{\lambda RZ\bar{m}_g T_0 T_\Gamma}{DP\mu r}. \tag{6.52}$$

Підстановка вихідних даних для термобаричних умов синтезу газових гідратів різних газів показує, що оптимальні значення K_S лежать в порівняно невеликих межах, табл.6.4.

Фізичний зміст коефіцієнта K_S можна трактувати так – для підтримання максимальної швидкості процесу утворення гідрату метану інтенсивність

теплообмінних процесів (теплообмінний критерій Нуссельта) біля міжфазної поверхні повинна перевищувати інтенсивність масообмінних процесів (дифузійний критерій Нуссельта) у 36-40 разів. У разі менших фактичних значень K_S – процес синтезу газогідрату буде обмежуватися низькою інтенсивністю відведення теплоти з зони реакції, а при перевищенні оптимального значення – низькою інтенсивністю масообмінних процесів.

Таблиця 6.4

Значення коефіцієнта оптимізації для різних газів

Газ	K_S
Метан	36-40
Етан	55-57
Пропан	115-124
Ізобутан	173-186

Порівняння дійсного значення (K'_S) з оптимальним дозволяє визначити ефективність процесу гідратоутворення (E)

$$\begin{cases} \dfrac{K'_S}{K_S} \le 1 \Rightarrow E = \dfrac{K'_S}{K_S} \\ \dfrac{K'_S}{K_S} > 1 \Rightarrow E = \dfrac{K_S}{K'_S} \end{cases}. \qquad (6.53)$$

Застосування отриманих залежностей до експериментальних даних для синтезу гідрату пропану в дифузійному режимі (рис. 6.2) показує, що оптимальним переохолодженням є різниця температур 2,9-3,0 °С. При більших значеннях переохолодження спостерігається недостатній відвід теплоти від міжфазної поверхні, а при збільшенні часу погіршується надходження газу внаслідок утворення ГГ кірки.

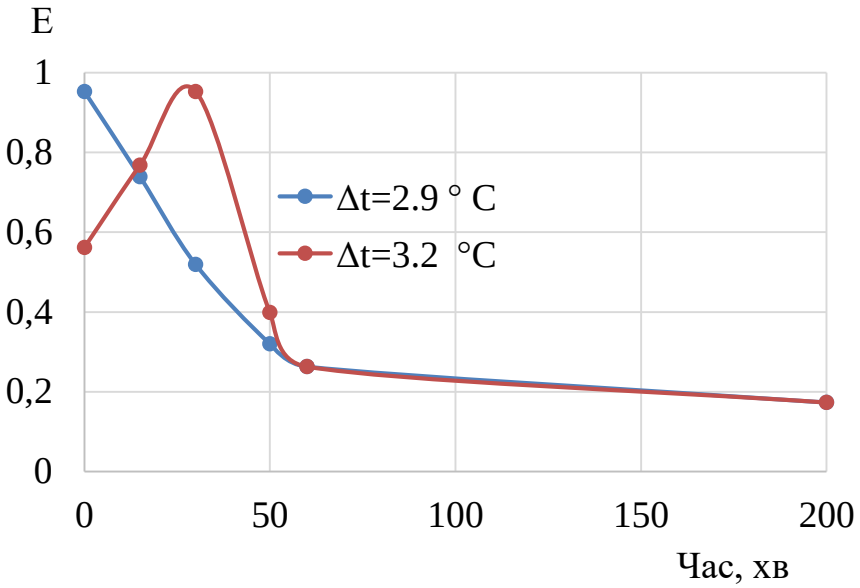


Рис. 6.2. Ефективність процесу гідратоутворення в дифузійному режимі (E) залежно від переохолодження газу (Δt) та часу за результатами експериментальних досліджень

Таким чином, запропонований коефіцієнт оптимізації можна застосовувати для аналізу роботи та проектування апаратів синтезу ГГ.

6.2.4. Гідравлічний опір

Гідравлічний опір барботажної колони в робочих умовах можна знайти за допомогою виразу

$$\Delta P = \Delta P_H + \Delta P_s = \Delta P_H + H_{gr}\rho_{gr}g\,, \qquad (6.54)$$

де ΔP_H – втрати тиску в отворах щілястої насадки барботера, Па; ΔP_s – статичний тиск шару газорідинної суміші висотою H_{gr}, Па.

У випадку дроселювання стискуваного ідеального газу втрати тиску ($P_н$) на щілястій насадці товщиною δ визначаються за формулою [6.20, 6.22]

$$-\frac{PdP}{d\delta} = \alpha\mu GRT + \beta G^2 RT\,, \qquad (6.55)$$

де α – в’язкісний коефіцієнт опору, $м^{-2}$; μ – динамічний коефіцієнт в’язкості; G – питомі масові витрати газу, $кг/(м^2 \cdot с)$; R – газова стала, $Дж/(кг \cdot К)$; T – температура, К; β – інерційний коефіцієнт опору щілястого матеріалу, $м^{-1}$. Коефіцієнти опору (α, β) залежать від структури щілястого матеріалу і визначаються експериментальним шляхом.

Оскільки температура газу при дроселюванні змінюється за законом адіабати, позначимо температуру в процесі

$$T = T_1 \left(\frac{P}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} . \tag{6.56}$$

Підставивши залежність для температури (6.56) в рівняння (6.55), одержимо

$$-\frac{PdP}{d\delta} = \left(\alpha\mu G + \beta G^2 \right) \frac{RT_1}{P_1^{\frac{k-1}{k}}} P^{\frac{k-1}{k}} . \tag{6.57}$$

Інтегрування по частинах рівняння (6.57) дозволяє отримати вираз для адіабатного дроселювання газу через щілясту насадку

$$P_1^{\frac{1+k}{k}} - P_2^{\frac{1+k}{k}} = \frac{1+k}{k} \left(\alpha\mu + \beta G \right) G \frac{RT_1}{P_1^{\frac{k-1}{k}}} \delta . \tag{6.58}$$

Оскільки тиски P_1 та P_2, як правило, відомі, можемо визначити необхідну товщину насадки

$$\delta = \frac{k}{1+k} \frac{P_1^{\frac{1+k}{k}} - P_2^{\frac{1+k}{k}}}{\left(\alpha\mu + \beta G \right) G} \frac{P_1^{\frac{k-1}{k}}}{RT_1} . \tag{6.59}$$

Таким чином, одержано формули для розрахунку масообмінних процесів та втрат тиску в барботажному апараті для синтезу гідрату. Також отримано вираз для визначення необхідної товщини щілястої насадки барботера.

6.3. Експериментальне дослідження гідратоутворення в барботажному режимі

Для експериментальних досліджень процесу синтезу гідрату використовувалася розроблена автором установка [6.23], схему якої подано на рисунку 6.3. Установка дозволяє виконувати такі завдання:

– отримання газових гідратів протягом різних проміжків часу за заданих умов;

– дослідження впливу таких факторів, як температура, тиск, час, наявність ПАР на процес утворення гідратів.

Дослідна установка складається із прозорої колби, яка використовується для спостереження за процесом гідратоутворення. Вона дозволяє виконувати фото- і відеозйомку процесу утворення гідрату з будь-якого ракурсу. Для газопостачання установки використовувався балон об'ємом 20 літрів. Стабілізація тиску газу на заданому рівні здійснюється за допомогою газового редуктора та манометра з межами вимірювання тиску газу від 0 до 0,6 МПа. Для отримання газового гідрату газ подається у воду через щілясту насадку, розміщену в нижній частині колби [6.24].

Газ, який не вступив у реакцію, видаляється з верхньої частини колби за допомогою мідної трубки. Для регулювання витрати відпрацьованого газу передбачений кран. Для випуску води з колби використовується шланг та кульовий кран. Відпрацьована вода зливається у відокремлену ємність.

Принцип роботи установки для отримання газового гідрату такий. Колба 11 заповнюється охолодженою водою з температурою 0÷+5 градусів. Поступово відкривається вентиль 2 на балоні з газом 1. Необхідний тиск установлюється за допомогою газового редуктора 3 і манометра 4. Після газового редуктора по газопроводу 5 газ потрапляє в щілясту насадку 9, яка знаходиться в колбі. На поверхні насадки утворюються бульбашки газу, які проходять через шар води в колбі й потрапляють до її верхньої частини. У процесі руху бульбашок частина газу дифундує у воду або утворює гідрат, а

інша частина збирається в найвищій частині колби. За допомогою мідної трубки 10 по газопроводу 12 з колби видаляється відпрацьований газ, витрати якого регулюються краном 13.

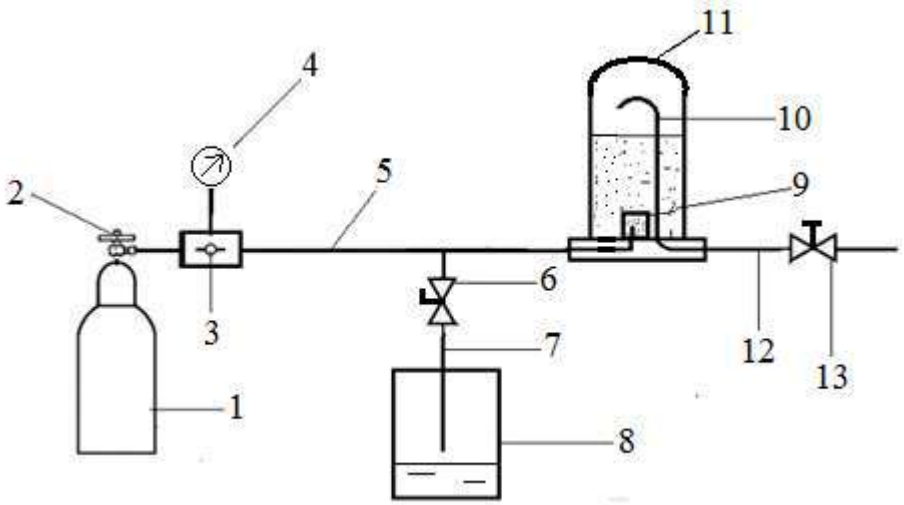


Рис. 6.3. Схема дослідної установки для отримання гідратів у лабораторних умовах:

1 – балон з газом; 2 – вентиль; 3 – газовий редуктор; 4 – манометр надлишкового тиску; 5 – газовий шланг; 6 – кульовий кран; 7 – шланг зливу води; 8 – ємність для води: 9 – щіляста насадка; 10 – мідна трубка; 11 – прозора колба; 12 – патрубок для виходу газу; 13 – кран для регулювання та випуску газу

У процесі проведення досліду структура води змінюється. У ній з’являються мікрокристали гідрату, які можуть зростатися між собою та утворювати щілясту макрокристалічну структуру, яка за своїм виглядом нагадує мокрий сніг.

Завершальним етапом є стабілізація гідрату. Для цього вентиль 2 на газовому балоні перекривається, а тиск у колбі знижується. За рахунок випаровування скрапленої частини газу (н-бутану) відбувається зниження температури газового гідрату. Після цього відпрацьована вода з нижньої частини колби видаляється за допомогою крана 6 у ємність 8.

За допомогою крана 13 тиск у колбі знижують до атмосферного, колба відкручується, і отриманий гідрат з неї виймається. Отриманий гідрат може бути використаний в інших установках для дослідження фізичних властивостей або може бути поміщений у морозильну камеру для тривалого зберігання.

Загальний вигляд експериментальної установки наведено на рис. 6.4.

У ході експериментальних досліджень установлено, що процес утворення гідрату відбувається у декілька стадій:

– спочатку утворюється фаза з мікрокристалами у воді. При невеликій їх кількості спостерігається розсіювання лазерного променя у воді, а потім, коли їх кількість збільшується, вода «каламутнішає» (рис. 6.5);

– наступною фазою є зрощування окремих кристалів у конгломерати (рис. 6.6а), які під впливом циркуляції рідини плавають в активному просторі реактора;

– під час наступної фази відбувається зрощування окремих конгломератів між собою в великий, напівпрозорий масив гідрату. Гідрат цієї стадії містить багато води і є нестійким (рис. 6.6б). Зокрема, при зниженні або підвищенні тиску він може руйнуватися. Гідрат пропану активно утворюється на металічній поверхні (мідній трубці) у вигляді напівпрозорої фази, яка також є нестійкою;

– у фазі стабілізації відбувається активний процес утворення газового гідрату: зменшується кількість води, гідрат твердіє і його колір змінюється з напівпрозорого на білий (рис. 6.7 та 6.8). При подальшому зниженні тиску до атмосферного такий гідрат не дисоціює одразу, а залишається стійким досить тривалий час.

У процесі проведення лабораторних досліджень змінювалися такі параметри, як температура води, абсолютний тиск газу, концентрація ПАР і час. За допомогою розробленої експериментальної установки виконана ряд дослідів з отримання гідрату пропану за різних початкових параметрів:

– абсолютний тиск газу змінювали в межах від 0,2 до 0,5 МПа;

– температура води змінювалася в межах від 0 до +5 °С;

– концентрація ПАР змінювалася в межах від 0 до 0,1 %;

– час проведення досліду змінювали в межах від 30 хвилин до 5 годин.

Як показник для визначення якості отриманого гідрату було прийнято об’єм газу в одиниці об’єму гідрату – газовміст. Визначення газовмісту отриманого гідрату виконувалося за допомогою установки, схема та загальний вигляд якої зображені на рисунках 6.9 і 6.10 відповідно.

Методика проведення експериментальних досліджень. Колбу 8 та ємність 11 заповнюють водою, приєднують до колби газовий шланг 5, а потім, заповнивши пробірку 3 гідратом 6, закривають її герметичною кришкою 4. До пробірки приєднують газовий шланг 5 і наливають у ємність 1 теплу воду 2 для прискорення процесу дисоціації гідрату 6. За деякий час унаслідок дисоціації гідрату починає виходити газ, який газовим шлангом 5 надходить до мірної колби 9, витісняючи з неї воду. За допомогою шкали на колбі визначають об’єм газу.

Також розроблена установка для вимірювання газовмісту газового гідрату. У результаті експерименту встановлено, що залежно від умов проведення досліду газовміст отриманого гідрату може змінюватися в межах від 0 до 57 н.м^3/м^3.

За результатами обробки статистичних даних [6.25] установлено, що найбільша кореляція газовмісту спостерігається з тиском газу та концентрацією ПАР у воді. Установлено також, що крім вищеназваних факторів, на газовміст гідрату можуть впливати багато інших факторів, які, у цілому, погіршують отримані результати. Тому для аналізу і побудови цільової функції використано переважно значення з найбільшим газовмістом, отриманим за заданих початкових умов.

У результаті підбору найбільш оптимальної регресійної залежності отримано апроксимаційну функцію двох параметрів: тиску та концентрації ПАВ

Рис. 6.4. Загальний вигляд експериментальної установки

Рис. 6.5. Утворення мікрокристалів ГГ в активному просторі реактора

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1+3600P^2}{1+18000P^6}\left(1,455-1,400e^{-28,75Cv}\right), \\ Q &\le Q_T \end{aligned} \tag{6.60}$$

де P – надлишковий тиск газу, МПа; Q_T – максимальне теоретичне значення газовмісту гідрату, м^3/м^3; Cv – концентрація ПАР, %. Максимальне теоретичне значення газовмісту гідрату пропану Q_T = 57,5 н.м^3/м^3. Графічне зображення одержаної залежності газовмісту гідрату пропану від тиску та концентрації ПАР у воді показано на рис. 6.11.

Знаючи стехіометричний склад газового гідрату, можна визначити його максимальний газовміст

$$Q_T = \frac{V_g}{V_{gg}}, \tag{6.61}$$

де V_g – молярний об'єм газу в ГГ, м^3/моль; V_{gg} – молярний об'єм ГГ, м^3/моль.

$$V_g = n_g V_m, \tag{6.62}$$

де n_g – кількість молей газу (газів); V_m – молярний об'єм газу (за нормальних умов 22,4 л/моль). Для простих ГГ n_g =1, для змішаних– n_g >1.

Молярний об'єм газового гідрату можна розрахувати за формулою

$$V_{gg} = \frac{M_{gg}}{\rho_{gg}}, \tag{6.63}$$

де M_{gg} – молярна маса ГГ, кг/моль; ρ_{gg} – густина ГГ, кг/м^3. Таким чином, газовміст гідрату можна обчислити, знаючи його склад

$$Q_T = \frac{n_g \cdot V_m \cdot \rho_{gg}}{M_{gg}}. \tag{6.64}$$

Для прикладу, максимальний газовміст гідрату пропану ($C_3H_8 \cdot 17H_2O$) при НУ, м^3/м^3 надлишкового тиску (**P**) та концентрації ПАР у воді (***Cv***)

$$Q_T = \frac{1 \cdot 22,4 \cdot 0,899}{0,0441 + 17 \cdot 0,0180} = 57,5 \cdot$$

а)

б)

Рис. 6.6. Утворення: а) конгломерату кристалів гідрату; б)напівпрозорої фази гідрату

Рис. 6.7. Процес стабілізації газового гідрату

Рис. 6.8. Стабілізований гідрат пропану

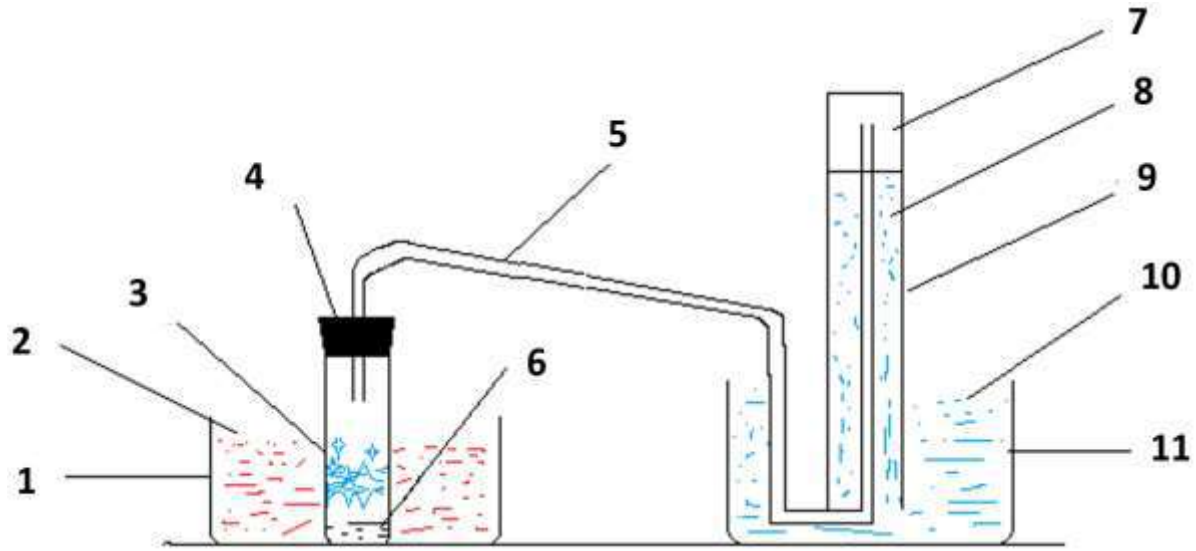


Рис. 6.9. Схема лабораторної установки для визначення кількості газу в гідраті: 1 – ємність для води; 2 – тепла вода; 3 – пробірка для гідрату; 4 – герметична кришка; 5 – газовий шланг; 6 – гідрат; 7 – об’єм газу в мірній колбі; 8 – кількість води в колбі, 9 – мірна колба; 10 – вода; 11 – ємність для води

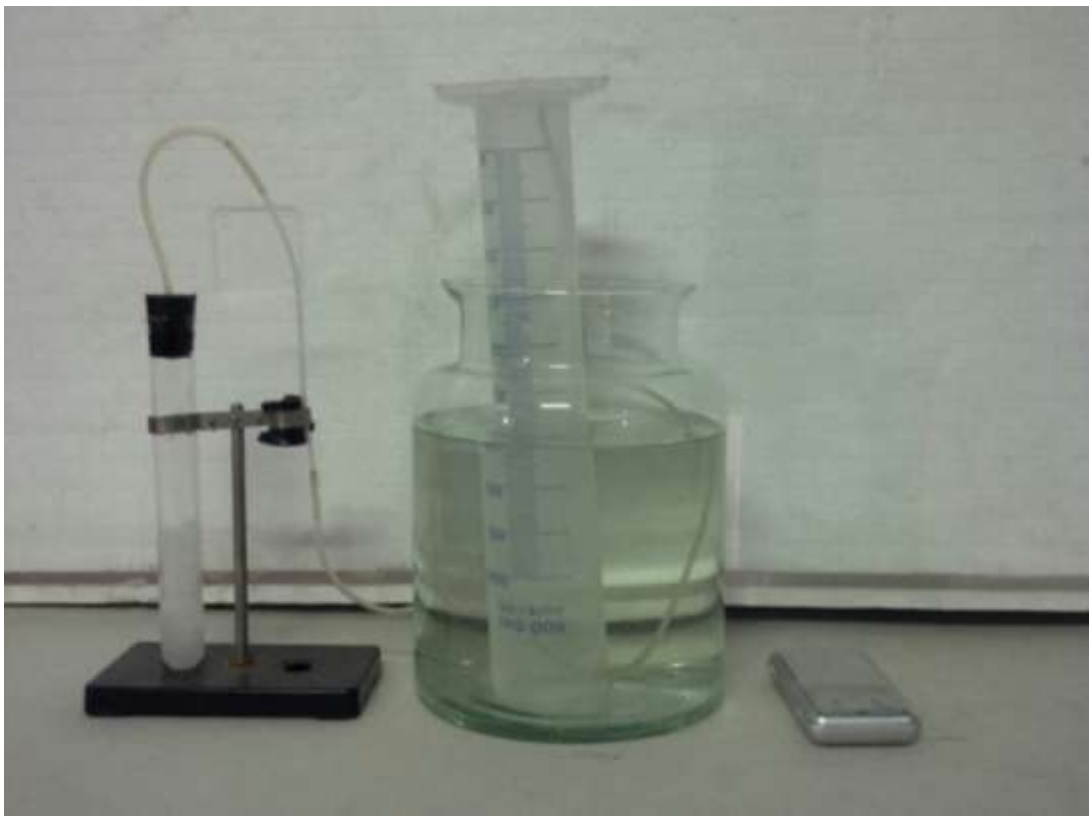


Рис. 6.10. Загальний вигляд установки

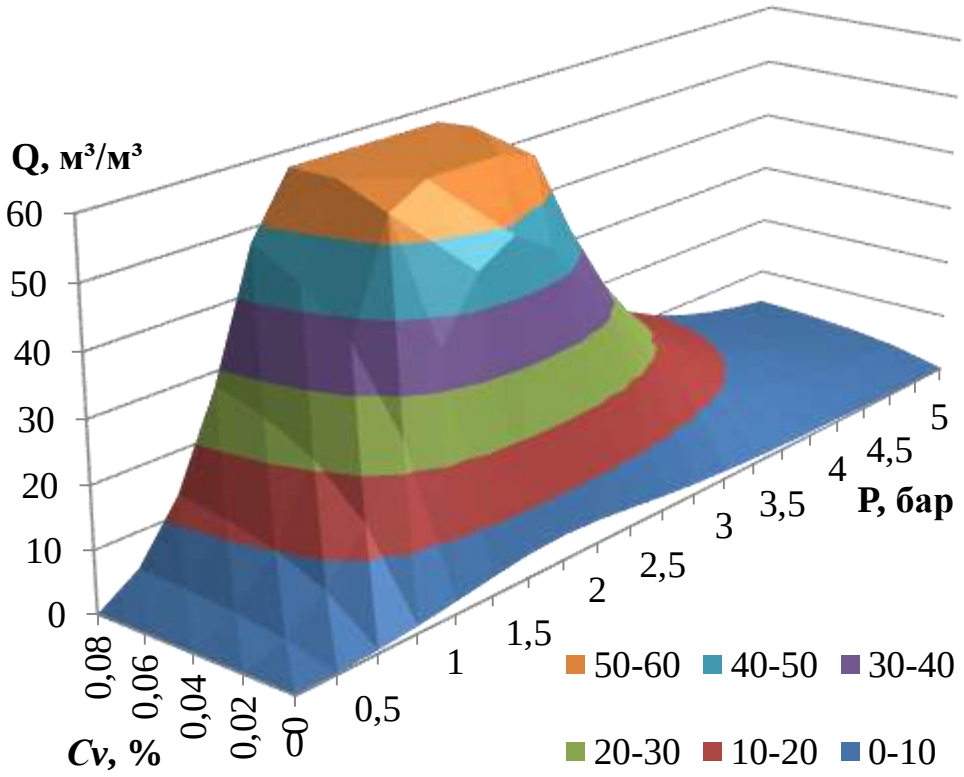


Рис. 6.11. Апроксимація газовмісту пропанового ГГ (**Q**) залежно від

Аналіз газовмісту гідрату пропану для дослідів з різною тривалістю (0,5÷6 годин) показує, що збільшення тривалості процесу синтезу практично не впливає на газовміст одержаного гідрату. Цей висновок має велике значення для промислового виготовлення гідрату. Він означає, що така технологія дозволяє отримувати гідрат дуже швидко. Це підтверджується в окремих дослідах, коли під час розгерметизації реактора гідрат утворювався практично одразу.

Для аналізу впливу температури води також було побудовано діаграму залишків і встановлено, що в межах температур від 0 до +5 °С впливом температури на газовміст гідрату пропану можна знехтувати.

Таким чином, досліджено вплив чотирьох факторів на газовміст гідрату пропану, який одержано в барботажному апараті: тиск газу, температура води, концентрація ПАР та час проведення досліду. На основі статистичної обробки встановлено, що головними факторами впливу є тиск і концентрація ПАР.

Температура води та час проведення досліду мало впливають на газовміст. Отримано апроксимаційну формулу для визначення прогнозованого газовмісту гідрату залежно від тиску й концентрації ПАР.

6.4. Приклад розрахунку барботажного апарату для синтезу газогідратів

Використовуючи як вихіді дані теплофізичні характеристики дослідної установки, наведеної у попередньому розділі, можна виконати розрахунок утворення гідрату. У барботажній колоні висотою 240 мм та діаметром D=80 мм відбувається утворення гідрату пропану. У неї залито 1,0 л талої води з температурою 0 °С. Бульбашки виділяються на поверхні фільтросної насадки зі спеченої латуні з розмірами каналів 0,1 мм. Робочий надлишковий тиск процесу Р=2 бар, температура гідратоутворення становить +2,5 °С, мінімальна температура газу 0 °С. Початкова температура газу +10 °С. Висота шару води 0,2 м, об'ємні витрати газу L_g= 0,859·10^{-4} м^3/с у робочій частині установки.

1. Визначаємо відривний діаметр бульбашок. За даними роботи [21] крайовий кут змочування для води з ПАР на мідній поверхні становить Θ=40 °. Густину води при t=0 °С приймемо ρ_r= 1000 кг/м^3. За нормальних умов густина пропану ρ_b= 1,967 кг/м^3; при надлишковому тиску 2 бар ρ_b= 5,90 кг/м^3. Для води з додаванням ПАР коефіцієнт поверхневого натягу σ=21·10^{-3} Дж/м^2.

Якщо орієнтуватися на діаметр отворів щілястої насадки d_o=0,1 мм, згідно з формулою (6.2), отримаємо

$$d_b = \sqrt[3]{\frac{6 d_o \sigma}{(\rho_r - \rho_b) g}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 1 \cdot 10^{-4} \cdot 21 \cdot 10^{-3}}{(1000 - 5{,}9) 9{,}81}} = 1{,}08 \cdot 10^{-3},$$ тобто 1,08 мм.

Якщо застосувати крайовий кут, то з рівняння (6.2*) отримуємо відривний діаметр бульбашок

$$d_b = 0{,}0208 \cdot 40 \sqrt{\frac{21 \cdot 10^{-3}}{(1000 - 5{,}9) 9{,}81}} = 0{,}0012,$$ тобто 1,2 мм.

Візуальна оцінка розміру бульбашок – у середньому 5 мм. Отже, в реальному середовищі відбувається коалесценція, і теоретичні формули дають занижений розмір бульбашок. Тому для подальших розрахунків приймаємо більший діаметр, тобто 5 мм.

2. Швидкість спливання бульбашок газу діаметром 5 мм:

– за формулою (6.7), м/с

$$v_b = \sqrt{2}\left(\frac{(\rho_r - \rho_b)g\sigma}{\rho_r^2}\right)^{0,25} = \sqrt{2}\left(\frac{(1000-5,9)9,81\cdot 21\cdot 10^{-3}}{1000^2}\right)^{0,25} = 0,169\,.$$

– за діаграмою на рис. 6.1 становить 0,22 м/с (але без ПАР).

Приймаємо швидкість спливання бульбашок 0,169 м/с.

3. Висота шару рідини h_{gr}= 0,2 м. Об'єм газу у воді, м^3,

$$V_g = \frac{L_g \cdot h_{gr}}{v_b} = \frac{0,859\cdot 10^{-4}\cdot 0,2}{0,169} = 1,016\cdot 10^{-4}\,.$$

4. Середня кількість бульбашок газу у воді

$$n_b = \frac{6V_g}{\pi d_b^3} = \frac{6\left(1,016\cdot 10^{-4}\right)}{3,1415\cdot (5\cdot 10^{-3})^3} = 1,55\cdot 10^3\,.$$

5. Об'ємний газовміст

$$\varepsilon_g = \frac{V_g}{V_r + V_g} = \frac{1,016\cdot 10^{-4}}{1,0\cdot 10^{-3} + 1,016\cdot 10^{-4}} = 0,0922\,.$$

6. Висота газорідинної емульсії, м,

$$H_{gr} = \frac{H_r}{1-\varepsilon_g} = \frac{0,2}{1-0,0922} = 0,220\,.$$

7. Поверхня контакту фаз, м^2,

$$F_g = \frac{6V_g}{d_b} = \frac{6\cdot 1,016\cdot 10^{-4}}{5\cdot 10^{-3}} = 0,122\,.$$

8. Приведена швидкість газу, м/с,

$$v_g = \frac{L_g \cdot 4}{\pi D^2} = \frac{0,859\cdot 10^{-4}\cdot 4}{3,14\cdot 0,08^2} = 1,71\cdot 10^{-2}\,.$$

9. Визначаємо критерій барботажу. Кінематична в'язкість води при температурі 0 °С ν_r=1,79·10^{-6} м^2/с, динамічна в'язкість μ_r=1,794·10^{-3} (Н·с)/м^2.

Згідно з формулою (6.3) критерій барботажу

$$K_b = \frac{1,71 \cdot 10^{-2}}{\sqrt[3]{1,79 \cdot 10^{-6} \cdot 9,81}} = 0,658 .$$

Оскільки K_b<18, робота барботажної колони відбувається у бульбашковому режимі або в режимі стільникової піни.

10. Швидкість газу в отворах щілястої насадки визначаємо за формулою

$$w_g = \frac{4 \cdot L}{\pi d_H^2 \Pi} = \frac{4 \cdot 0,859 \cdot 10^{-4}}{3,1415 \cdot 0,012^2 \cdot 0,12} = 6,33 .$$

Порушення бульбашкового режиму буде спостерігатися у випадку перевищення критичної швидкості, м/с,

$$w_{KP} = \frac{2 \cdot 0,169}{3} \left(\frac{0,005}{0,0001} \right)^2 = 282 .$$

Оскільки w_g<<w_{KP}, спостерігається бульбашковий режим. Візуальні спостереження за протіканням барботажного процесу підтверджують зроблений висновок.

11. Розрахунок коефіцієнта теплообміну для пристінного шару колони

Значення критерію Прандтля для води при абсолютному тиску P=0,3 МПа Pr=12,98. Критерій Нуссельта визначаємо за формулою

$$Nu = 0,146 K_b^{0,25} \Pr^{1/3} = 0,146 \cdot 0,658^{0,25} 12,98^{1/3} = 0,309 .$$

Теплопровідність води λ_r=0,6 Вт/(м·°С), її в'язкість v_r=1,79·10^{-6} м^2/с. Масштаб товщини пристінного шару, м,

$$l_s = \left(\frac{v_r^2}{g} \right)^{1/3} = \left(\frac{(1,79 \cdot 10^{-6})^2}{9,81} \right)^{1/3} = 0,689 \cdot 10^{-4} .$$

Коефіцієнт теплообміну біля поверхні колони, Вт/(м^2·°С),

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_r}{l_s} = \frac{0,309 \cdot 0,6}{0,689 \cdot 10^{-4}} = 2691 .$$

12. Теплообмінні процеси на міжфазній поверхні

Температуропровідність газу, м^2/с,

$$a = \frac{\lambda_g}{c_P \rho_g} = \frac{15,8 \cdot 10^{-3}}{1863 \cdot 5,9} = 1,44 \cdot 10^{-6}.$$

13. Час, за який газ усередині бульбашки повністю нагріється за рахунок теплопровідності, с,

$$\tau = \frac{Fo \cdot R^2}{a} = \frac{0,4 \cdot 2,5^2 \cdot 10^{-6}}{1,44 \cdot 10^{-6}} = 1,736.$$

14. При швидкості руху бульбашки 0,169 м/с висота барботажного шару повинна становити, м,

$$h = v \cdot \tau = 0,169 \cdot 1,736 = 0,293.$$

Оскільки висота води в барботері значно менша (0,22 м), то процес теплопровідності не завершиться. У цьому разі критерій Фур'є становитиме Fo=0,4*0,22/0,293=0,300. Використовуючи 1-й член ряду формули (6.32), залишковий середній перепад температур між газом бульбашки і водою становитиме, °С,

$$\Delta t = 2,5 \frac{6}{\pi^2} \ell^{-\pi^2 0,3} = 0,13.$$

15. Визначимо швидкість утворення гідрату за рахунок теплообмінних процесів, без обмежень з боку масообміну. Середньологарифмічний перепад температур, °С,

$$\Delta t_g^{\Lambda} = \frac{\Delta t_0 - \Delta t_\tau}{\ln \frac{\Delta t_0}{\Delta t_\tau}} = \frac{2,5 - 0,13}{\ln \frac{2,5}{0,13}} = \frac{2,37}{2,956} = 0,80.$$

16. Маса газу в бульбашці, кг,

$$m_g = V \cdot \rho_g = \frac{\pi d^3}{6} \rho_g = \frac{3,1415 \cdot 5^3 \cdot 10^{-9}}{6} 5,9 = 3,861 \cdot 10^{-7}.$$

17. Визначимо масу утвореного гідрату для всіх бульбашок у воді за одну секунду, кг/с,

$$m_{gg} = \frac{n_b}{r_{gg}}\left[F_b \alpha_r \left(t_{gg} - t_r \right) + m_g c_g \Delta t_g^{\Lambda} \right] =$$

$$= \frac{1,55 \cdot 10^3}{6,64 \cdot 10^6}\left[\pi \cdot 5^2 \cdot 10^{-6} \cdot 2691 \cdot \left(2,5 - 0 \right) + 3,861 \cdot 10^{-7} \cdot 1863 \cdot 0,8 \right] =$$

$$= 0,2334 \cdot 10^{-3}\left[0,528 + 5,754 \cdot 10^{-4} \right] = 1,174 \cdot 10^{-4}$$

Таким чином, за 1 годину може утворитися $1,174 \cdot 10^{-4} \cdot 3600 = 422,7$ г гідрату. Згідно з експериментальними даними швидкість утворення гідрату пропану доходила до 330 г за год.

18. Визначимо ККД процесу.

Загальні витрати газу за годину, кг,

$G_g = 3600 L_g \cdot \rho_g = 3600 \cdot 0,859 \cdot 10^{-4} \cdot 5,9 = 1,732$.

Масова частка пропану в його гідраті ($C_3H_8 \cdot 17H_2O$)

$$r_g = \frac{\mu_{C_3H_8}}{\mu_{C_3H_8 \cdot 17 H_2O}} = \frac{44,1}{44,1 + 17 \cdot 18,015} = 0,126.$$

Отже, розрахунковий ККД процесу становить

$$ККД = \frac{422,7 \cdot 0,126}{1732} \cdot 100\% = 3,08\%$$

19. Масообмін. Коефіцієнт молекулярної дифузії пропану у воду при 0 °С і тиску $D_r = 0,77 \cdot 10^{-9}$ м^2/с.

Визначаємо капілярну постійну $l = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho_r g}} = \sqrt{\frac{21 \cdot 10^{-3}}{1000 \cdot 9,81}} = 1,46 \cdot 10^{-3}$.

Знаходимо об’ємний коефіцієнт масоперенесення, с$^{-1}$,

$$\beta_V = 0,05 \sqrt{\frac{D_r}{\nu_r}} \cdot \frac{\nu_g}{l} = 0,05 \cdot \sqrt{\frac{0,77 \cdot 10^{-9}}{1,79 \cdot 10^{-6}}} \frac{1,71 \cdot 10^{-2}}{1,46 \cdot 10^{-3}} = 0,0121$$

Площа масообмінної поверхні всіх бульбашок, м^2,

$F = n_b \pi d_b^2 = 1,55 \cdot 10^3 \cdot 3,1415 \cdot 25 \cdot 10^{-6} = 0,122$.

Питома площа міжфазної поверхні, м^2/м^3,

$$S_V = \frac{6 \varepsilon_g}{d_b} = \frac{6 \cdot 0,0922}{0,005} = 110,64.$$

Коефіцієнт масоперенесення на одиницю площі масообмінної поверхні

$\beta_F = \beta_V / S_V = 0{,}0121/110{,}64 = 1{,}094 \cdot 10^{-4}$

Таким чином, за годину в газогідратну форму може перейти маса газу, кг/год,

$$M = \beta_F \cdot \Delta C \cdot F \cdot \tau = 1{,}094 \cdot 10^{-4} (5{,}9 - 0) 0{,}122 \cdot 3600 = 0{,}283.$$

Якщо порівняти цю кількість газу з результатами розрахунку на основі теплообміну (422,7·0,126/1000=0,053 кг/год), одразу стає очевидним, що у барботажних апаратах гідратоутворення лімітується не дифузійними процесами, а відведенням теплоти з міжфазної поверхні.

20. Дроселювання газу на щілястій насадці. Для пропану показник адіабати k=1,138. Визначаємо необхідний початковий тиск газу для забезпечення процесу охолодження з температури +10 °С (283 К) до 0 °С (273 К), МПа,

$$P_1 = P_2 \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{k}{k-1}} = 0{,}30 \left(\frac{283}{273} \right)^{\frac{1{,}138}{0{,}138}} = 0{,}40 .$$

Таким чином, необхідний початковий надлишковий тиск газу 0,4-0,1=0,3 МПа.

21. Втрати тиску на насадці становлять 0,1 МПа. Витрати газу $0{,}859 \cdot 10^{-4}$ $м^3/с$. Еквівалентний діаметр щілин становить 0,1 мм. Газова стала пропану R=188,53 Дж/(кг·К). Необхідно визначити конструктивні характеристики щілястої насадки. Для сферичних бронзових частинок коефіцієнти

$$\alpha = 5 \cdot 10^8 П^{-4}; \qquad \beta = 1{,}25 \cdot 10^3 П^{-4},$$

де П – щілястість матеріалу (П=0,12÷0,33 при розмірах частинок 160÷200 мкм).

У нашому випадку при П=0,12 отримаємо значення коефіцієнтів:

$$\alpha = 5 \cdot 10^8 П^{-4} = 2{,}411 \cdot 10^{12}; \qquad \beta = 1{,}25 \cdot 10^3 П^{-4} = 6{,}028 \cdot 10^6.$$

Динамічний коефіцієнт в’язкості пропану $\mu = 7{,}5 \cdot 10^{-6}$ Па·с при температурі 0 °С і тиску 0,1 МПа. Коефіцієнт кінематичної в’язкості пропану

$\nu = \mu / \rho = 7{,}5 \cdot 10^{-6} / 5{,}9 = 1{,}27 \cdot 10^{-6}$ $м^2/с$.

Питомі масові витрати газу через щілясту насадку (рис. 6.12) діаметром 12 мм

$$G = \frac{4 \cdot 0,859 \cdot 10^{-4} \cdot 5,9}{3,1415 \cdot 0,012^2} = 4,48 \text{ кг/(м}^2\text{·с)}.$$

Коефіцієнт та степені при тисках розраховуємо за формулами:

$$m_1 = \frac{k}{k+1} = \frac{1,138}{1,138+1} = 0,532;$$

$$m_2 = \frac{1+k}{k} = \frac{1+1,138}{1,138} = 1,879;$$

$$m_3 = \frac{k-1}{k} = \frac{1,138-1}{1,138} = 0,121.$$

Рис. 6.12. Щіляста насадка зі спечених бронзових кульок

Товщина щілястої насадки, м,

$$\delta = m_1 \frac{P_1^{m_2} - P_2^{m_2}}{(\alpha\mu + \beta G)G} \frac{P_1^{m_3}}{RT_1} =$$

$$= 0,532 \frac{\left(0,40 \cdot 10^6\right)^{1.879} - \left(0,30 \cdot 10^6\right)^{1.879}}{\left(2,411 \cdot 10^{12} \cdot 7,5 \cdot 10^{-6} + 6,028 \cdot 10^6 \cdot 4,48\right)} \frac{\left(0,40 \cdot 10^6\right)^{0,121}}{4,48 \cdot 188,53 \cdot 283} = 0,0034 \cdot$$

Таким чином, для здійснення процесу синтезу гідрату пропану в заданих умовах необхідна щіляста насадка зі спечених бронзових кульок з такими габаритними розмірами: діаметр 12 мм, товщина 3,4 мм.

6.5. Висновки до розділу 6

1. Для оптимізації технологічного процесу гідратоутворення в апаратах барботажного типу проведено дослідження впливу конструктивних особливостей апарата на термодинамічні характеристики газопарових бульбашок у процесі гідратоутворення. Виконані дослідження показали, що для інтенсифікації процесу промислового синтезу газових гідратів у барботажних апаратах необхідно виконання одразу декількох умов:

– оптимізація температури газу, яка залежить від темератури води, тиску та складу газу;

– температура рідини повинна вибиратися мінімальною, проте не повинно спостерігатися обмерзання насадки барботера;

– конструкція і режим роботи барботера повинні обиратися таким чином, щоб досягти найменших розмірів бульбашок;

– використання ПАР дозволяє суттево покращити якість отриманого гідрату.

2. Запропоновано коефіцієнт оптимізації тепло- і масообмінних процесів при синтезі ГГ. Він дозволяє визначити теплофізичні характеристики масообмінних апаратів для досягеняя максимальної інтенсивності синтезу газогідратів.

3. У результаті досліджень запропоновано методику розрахунку конструктивних характеристик і режимів роботи барботажного апарату з фільтросним барботером. Вона дозволяє визначати температуру парогазового середовища бульбашки, втрати тиску, розміри щілястої насадки та масу утвореного гідрату. За допомогою запропонованої методики виконано перевірочний розрахунок барботера. Зібрано дослідну установку такого апарату

та виконано експериментальні дослідження для умов синтезу гідрату пропану. Порівняння результатів розрахунку з експериментальними даними показало добру збіжність.

Результати досліджень можуть застосовуватися для оптимізації технологічних процесів, пов'язаних з утворенням газових гідратів у барботажних апаратах.

У роботах [6.22-6.25] автором описано розроблену і змонтовану конструкцію дослідної установки барботажного типу з щілястою насадкою для синтезу газових гідратів, наведено результати експериментальних досліджень та проаналізовано вплив теплофізичних факторів на характеристики отриманого газогідрату.

Список використаних джерел до розділу 6

6.1. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1992. – Ч. 1.– 419 с.

6.2. Соколов В.Н. Газожидкостные реакторы / В.Н. Соколов, И.В. Доманский // Л.: Машиностроение, 1976. – 216 с.

6.3. Игнатович Э. Химическая техника. Процессы и аппараты. – М.: Техносфера, 2007. – 656 с.

6.4. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1981. – Кн. 1.– 812 с.

6.5. Машиностроение. Раздел IV. Расчет и конструирование машин. Т.IV-12. Машины и аппараты химических и нефтехимических производств. / под ред. М.Б. Генералова. – М.: Машиностроение, 2004. – 832 с.

6.6. Резенчук О.Є. Класифікація та аналіз роботи ферментерів з пневматичним перемішуванням / О.Є. Резенчук, В.М. Поводзинський, В.Ю. Шибецький // Наукові вісті НТУУ КПІ. Проблеми біології та біотехнології. – 2011. – № 3 – С. 79 – 84.

6.7. Крушенко Г.Г. Получение и применение пористых металлических материалов в технике / Г.Г. Крушенко // Сибирский журнал науки и технологий. – 2012. – № 5 (45). – С. 181 – 184.

6.8. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. / Г.М. Островский и др. – СПб.: Профессионал, 2006. – Ч. 2. – 916 с.

6.9. Рамм В.М. Абсорбция газов. – М.: Химия. 1966. –768 с.

6.10. Новый справочник химика и технолога: Процессы и аппараты химических технологий / Г.М. Островский и др. – СПб. : Профессионал, 2004. – Ч. 1 – 841 с.

6.11. Исаченко В.П. Теплопередача: учеб. для вузов / В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомел. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Энергия, 1975. – 488 с.

6.12. Ребиндер П.А. Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов поверхностно-активных веществ // Успехи коллоидной химии. – М.: Наука, 1973. – С. 9 – 29.

6.13. Abdullah N. Influence of external factors on the process of hydrates development in laboratory conditions / N. Abdullah, B. Kutnyi // Technology audit and production reserves. – 2018. – 4/1(42). – P. 39–45. – URL: http://journals.uran.ua/tarp/article/view/141302/138822

6.14. Кусаков М.М. Исследование скорости движения и растворения газовых пузырьков и углеводороной жидкости/ М.М. Кусаков, О.И. Федосова // Труды Гипровостокнефти. – М.: Недра, 1971. – Вып. XIII. – С. 19 – 26.

6.15. Пенный режим и пенные аппараты / Э.Я. Тарат, И.П. Мухленов, А.Ф. Туболкин, Е.С. Тумаркина. – Л.: Химия, 1977. – 304 с.

6.16. Кутателадзе С.С. Гидродинамика газожидкостных систем / С.С. Кутателадзе, М.А. Стырикович. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Энергия, 1976. – 296 с.

6.17. Червинский К.А. Технологические методы нефтехимического синтеза / К.А. Червинский. – М.: Химия, 1967. – 96 с.

6.18. Уонг Х. Основные формулы и данные по теплообмену для инженеров: справочник. – М.: Атомиздат, 1979. – 216 с.

6.19. Лыков А.В. Теория теплопроводности: учеб. пособ. – М.: Высш. шк., 1967. – 600 с.

6.20. Поляев В.М. Гидродинамика и теплообмен в пористых элементах конструкций летательных аппаратов / В.М. Поляев, В.А. Майоров, Л.Л. Васильев. – М.: Машиностроение, 1988. – 168 с.

6.21. Семке А.В. Исследование краевого угла смачивания поверхности фильтрующего элемента // XVIII Междунар. науч.-практ. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке» / Инст. проблем нефти и газа СОРАН. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – С. 91 – 92.

6.22. Кутний Б.А. Засипка як насадка для регенеративного теплоутилізатора витяжного повітря / Б.А.Кутний //Збірник наукових праць (Серія: галузеве машинобудування, будівництво) / Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка – Вип. 3 (42). – Полтава: ПолтНТУ, 2014. – С. 141 – 147.

6.23. Патент на корисну модель 125003 UA, МПК B01F 3/04, C10L 3/10. Установка для отримання газових гідратів у лабораторних умовах / Абдуллах Н.М., Кутний Б.А. - № u 2017 11833; Заявл. 04.12.2017; Опубл. 25.04.2018, Бюл.№8.

6.24. Патент на винахід 121772 UA, МПК B01F 3/04, C10L 3/10. Спосіб отримання газових гідратів у лабораторних умовах / Абдуллах Н.М., Кутний Б.А. - № a 2017 11859; Заявл. 04.12.2017; Опубл. 27.07.2020, Бюл.№14

6.25. Abdullah N. Influence of external factors on the process of hydrates development in laboratory conditions / N. Abdullah, B. Kutnyi // Technology audit and production reserves. 4/1(42) 2018. P.39-45.

РОЗДІЛ 7
ДИСОЦІАЦІЯ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ ПРИ ПОВЕРХНЕВОМУ ПІДВЕДЕННІ ТЕПЛОТИ

Найбільш економічно вигідно зберігати та транспортувати газогідрати в нерівноважних умовах- при атмосферному тиску. Особливо перспективним є застосування ефекту самоконсервації газогідратів. Розвиток цих технологій ґрунтується на знанні теплофізичних процесів, які відбуваються на поверхні та у глибині дисоціюючого масиву газового гідрату і які потребують всебічного дослідження.

7.1. Експериментальні дослідження дисоціації ГГ

Швидкість дисоціації газового гідрату визначається підведеним до його поверхні тепловим потоком. Тому, встановлення температури на поверхні газового гідрату є важливим фактором, який потребує уточнення.

Для проведення експериментальних досліджень з визначення температури на поверхні дисоціюючого газового гідрату була зібрана експериментальна установка, схему якої та загальний вигляд показано на рис. 7.1. Для імітації великого масиву ГГ необхідно уникати значних втрат теплоти в навколишнє середовище в усіх напрямках, крім одного. Тому ГГ був розташований усередині посудини Дьюара, котру поміщено у два шари теплової ізоляції (мінеральна вата товщиною 0,02 м та пінополістирол товщиною 0,04 м). Для вимірювання температур були використані електронні датчики ds18b20 з точністю вимірювання ±0,1 °С і контрольний термометр з ціною поділки 0,1 °С.

У посудину Дьюара завантажувався гідрат пропану, розміщувалися електронні датчики температури та ртутний термометр. Для зменшення впливу циркуляції зовнішнього повітря посудина Дьюара закривалася кришкою з пінополістиролу. Періодично положення датчиків відносно гідрату змінювалося шляхом обертання навколо вертикальної осі.

У результаті аналізу виконаних експериментальних досліджень установлено,

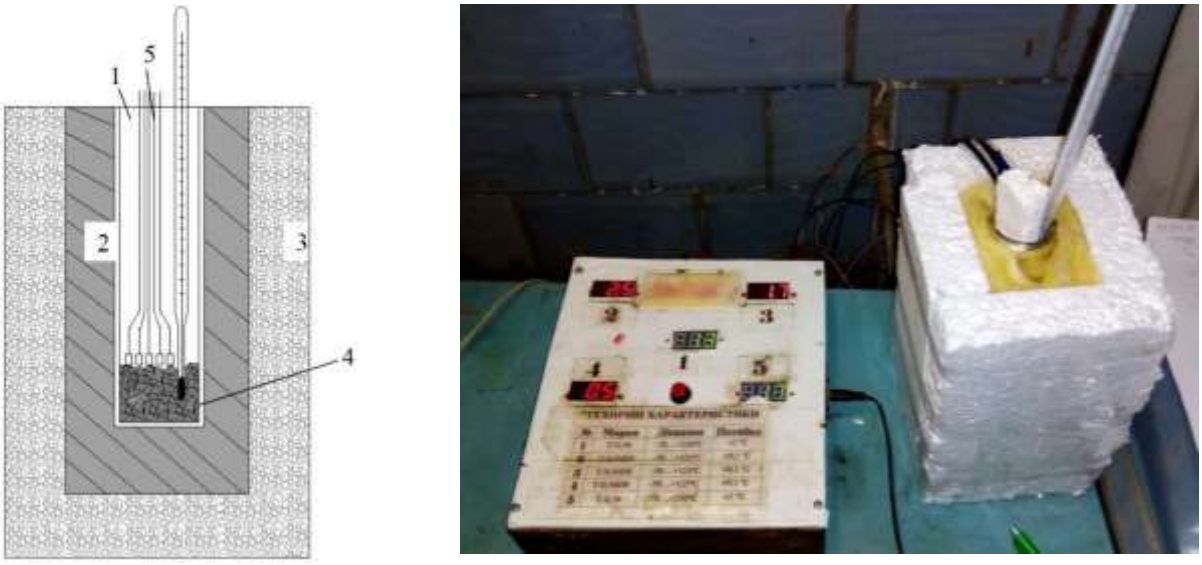
що внаслідок гетерогенності структури гідрату його температура в різних частинах поверхні може суттєво різнитися. Результати проведених досліджень показують, що на поверхні «сухого» гідрату пропану вона перебуває в межах 0,3÷3,0 °С. Її середнє значення становить +1,1 °С. Після часткової дисоціації на поверхні гідрату утворюється льодяна кірка і температура її танення стає рівною 0 °С.

Для зменшення впливу гетерогенності гідрату при вимірюванні середніх температур на поверхні й у глибині гідрату в наступній серії експериментів застосовано датчики з малою площею поверхні та високою теплопровідністю, зокрема термопари. На відміну від електронних датчиків, термопари «не бояться» потрапляння вологи і після тарування дозволяють вимірювати температуру з точністю ±0,05 °С. Для вимірювання ЕРС термопар використано мікровольтнаноамперметр Ф136.

Метою проведення другої серії досліджень було уточнення розподілу температур у внутрішніх шарах та на поверхні великого масиву пропанового гідрату. Для цього всі датчики температури (термопари) були розташовані всередині ГГ на різних глибинах і лише один знаходився на його поверхні. У процесі досліджень було застосовано «сухий» ГГ з газоємністю 40 мл газу /мл води. Схему та зовнішній вигляд дослідної установки показано на рис. 7.2.

Хід виконання досліджень. У посудині Дьюара на різній висоті розміщувалися термопари, рис. 7.2. Після цього засипався й утрамбовувався пропановий гідрат. Виміряні температури записувалися у таблицю. Результати вимірювання температур показано на рис. 7.3.

Аналіз отриманих даних свідчить, що при **низькій газоємності** гідрату (50 % газогідрату та 50 % льоду) температурна крива завжди починається з 0 °С, а закінчується температурою стабільного зберігання гідрату, рис. 7.3. Отриманим результатам можна дати таке фізичне пояснення: на поверхні гідрату знаходиться лід, який тане при температурі 0 °С. Унаслідок підвищеної температури шари гідрату, які контактують з поверхнею найшвидше дисоціюють. Газ виділяється через щілини й охолоджує внутрішні шари гідрату. На деякій глибині температура



а б

Рис. 7.1 Схема (а) та загальний вигляд (б) дослідної установки:

1 – посудина Дьюара; 2 – теплоізоляційний шар мінеральної вати; 3 – теплоізоляційний шар пінополістиролу; 4 – газовий гідрат; 5 – електронні датчики температури

а б

Рис. 7.2 Схема дослідної установки (а) та її загальний вигляд (б)

1 – шар пінополістиролу; 2 – шар мінеральної вати; 3 – газовий гідрат усередині посудини Дьюара; 4 – термопари

гідрату стає близькою до рівноважної при цьому тиску і процес дисоціації уповільнюється.

Аналіз експериментальних даних показує, що розподіл температур у приповерхневому шарі пропанового гідрату добре апроксимується залежністю

$$t_x = -0,47 + 0,47\ell^{-35x} \quad , \qquad (7.1, \text{а})$$

де x – відстань від поверхні, м.

Аналіз отриманих даних для ГГ з **високим показником газоємності** вказує на те, що верхній шар «сухого», не вкритого льодяною кіркою, гідрату пропану знаходиться в області позитивних температур +0,5÷0,8 °С. Гідрат одразу дисоціює на воду і газ, без утворення льодяної кірки. Найглибший шар перебуває в умовах, близьких до термодинамічної стабільності при температурі - 0,9 °С. Існує перехідна область товщиною приблизно 50 мм, де спостерігається значний градієнт температур, рис. 7.4. Розподіл температур у приповерхневому шарі пропанового гідрату добре апроксимується залежністю

$$t_x = -0,9 + \left(0,7 - (-0,9)\right)\ell^{-50x}. \qquad (7.1, \text{б})$$

Апроксимаційний коефіцієнт 50 у формулі (7.1, б) відображає швидкість зміни внутрішніх джерел теплоти ГГ. Таке значення характерне для гідрату пропану з високою газоємністю.

Таким чином, експериментальні дані з визначення розподілу температур у глибині дисоціюючого ГГ можна апроксимувати такою залежністю [7.1]:

$$t_x = t_\infty + \left(t_{g(0)} - t_\infty\right)\ell^{-kx}, \qquad (7.1)$$

де t_∞ – температура термодинамічно стійкого шару гідрату, °С; $t_{g(0)}$ – температура на поверхні гідрату, °С; k – апроксимаційний коефіцієнт, м$^{-1}$.

Температура термодинамічно стійких глибинних шарів дисоціюючого ГГ визначається складом гідрату й інтенсивністю надходження теплоти з поверхні масиву гідрату. Температура на поверхні ГГ є наслідком теплового балансу між надходженням теплоти від навколишнього середовища та стоком теплоти внаслідок процесів дисоціації у приповерхневих і глибинних шарах гідрату. Апроксимаційний коефіцієнт k указує на інтенсивність затухання стоків теплоти

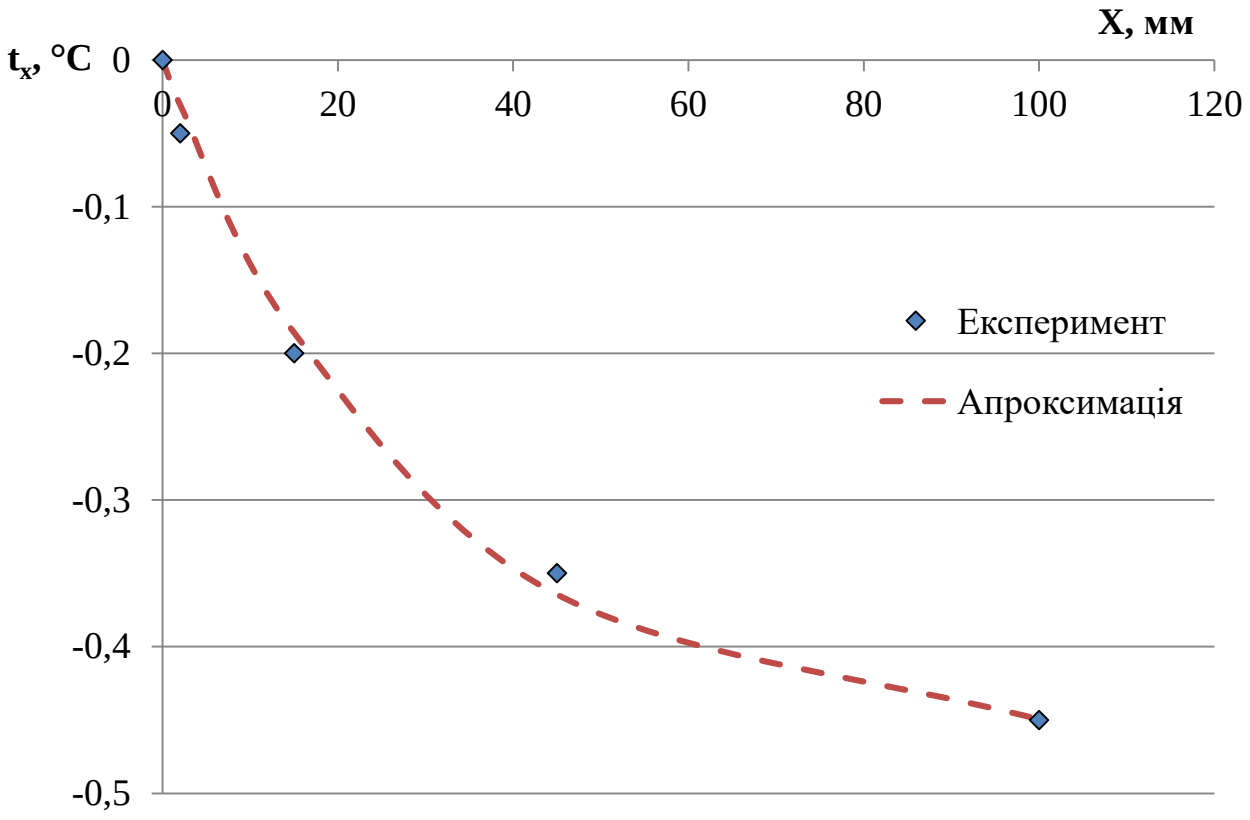


Рис. 7.3 Температурний режим гідрату з 50-відсотковою газоємністю

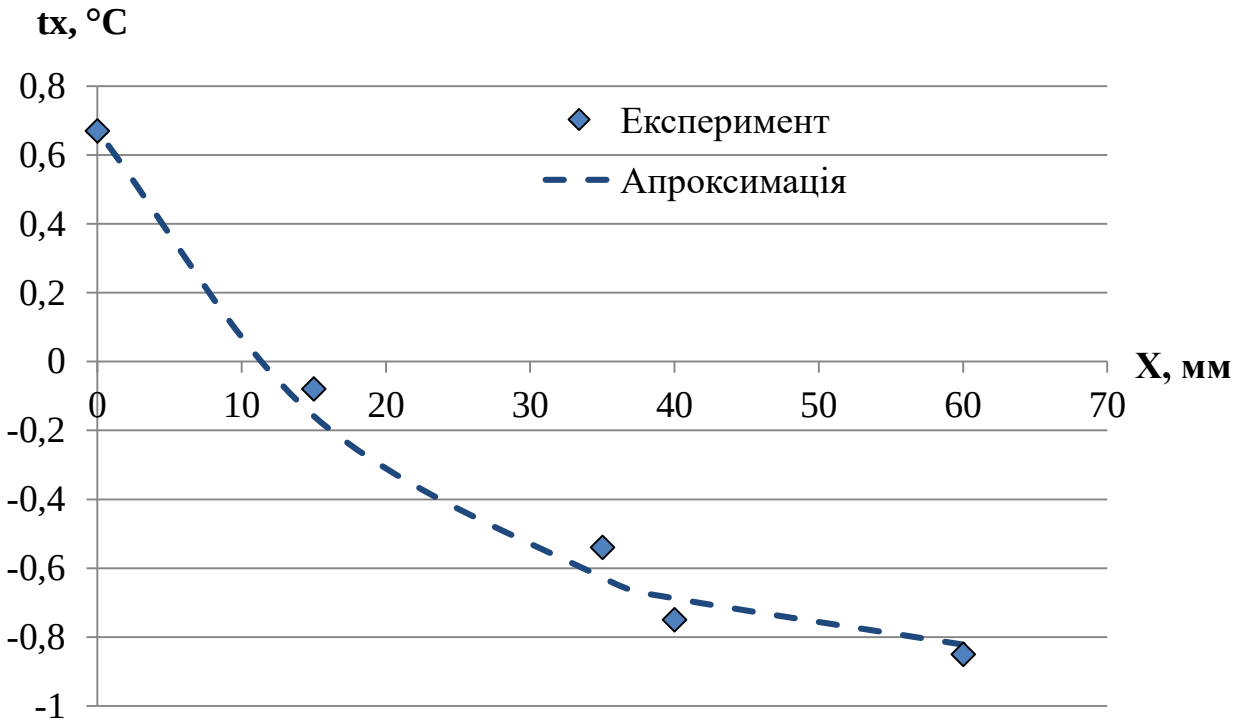


Рис. 7.4 Розподіл температур біля поверхні гідрату зі 100-відсотковою газоємністю

в глибині гідрату. Підвищення якості гідрату призводить до збільшення цього коефіцієнта.

7.2. Математична модель квазістаціонарної дисоціації газогідратів

У дисоціюючому гідраті одночасно відбуваються декілька процесів: процес розкладу з поглинанням теплоти і виділенням газу, процес передачі теплоти у глибинні шари шляхом теплопровідності, фазові переходи на поверхні й відведення теплоти при нагріванні газу, який рухається всередині щілястої структури з глибини гідрату до його поверхні. Для максимально точного відтворення теплофізичних процесів у математичному моделюванні будемо орієнтуватися на експериментальні дані з розподілу температур усередині газового гідрату, що дисоціює.

Нехай існує достатньо великий масив газового гідрату, такий, щоб температурне поле в ньому можна було вважати одномірним [7.2, 7.3]. До поверхні гідрату шляхом теплообміну підводиться теплота. Для цього випадку математична модель теплового режиму дисоціації гідрату буде ґрунтуватися на одномірному нелінійному рівнянні теплопровідності Фур'є з питомими об'ємними джерелами (чи стоками) теплоти [7.4–7.7], яке має вигляд

$$\frac{\partial t_g}{\partial \tau} = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g} \frac{\partial^2 t_g}{\partial x^2} + \frac{q_{V(x)}}{c_g \rho_g}, \tag{7.2}$$

де t_g – температура, °С; λ_g – теплопровідність гідрату, Вт/(м·°С); c_g – його теплоємність, Дж/(кг·°С); ρ_g – густина гідрату, кг/м^3; q_v – питомі об'ємні джерела теплоти, Вт/м^3.

У загальному вигляді, враховуючи можливість танення льоду [7.8, 7.9] або дисоціацію гідрату одразу на газ і воду, теплообмінні процеси біля поверхні масиву гідрату можна задати за допомогою граничних умов третього роду з урахуванням фазовоперехідних процесів та теплообміну з газом, який виділяється при дисоціації газогідрату

$$r\rho \frac{dx}{d\tau} - \lambda_g \frac{dt_{g(0)}}{dx} = \alpha_3 \left(t_3 - t_{g(0)}\right) - c_\Gamma \rho_\Gamma g_\Gamma \left(t_3 - t_{\Gamma(0)}\right), \tag{7.3}$$

де r – питома теплота дисоціації гідрату чи танення льоду, Дж/кг; ρ – густина гідрату або льоду, кг/м^3; α_3 – коефіцієнт теплообміну біля поверхні ГГ, Вт/(м^2·°С); t_3 – температура зовнішнього повітря °С; $t_{g(0)}$ – температура на поверхні ГГ, °С; $c_\Г$ – масова теплоємність газу, Дж/(кг·°С); $\rho_\Г$ – густина газу, кг/м^3; $g_\Г$ – питомі об'ємні витрати газу, м^3/(м^2·с); $t_{\Г(0)}$ – температура газу на поверхні масиву ГГ, °С.

Залежно від умов теплообміну на поверхні гідрату можна виділити три головних моделі дисоціації ГГ масиву. Наведемо їх у порядку інтенсифікації підведення теплоти до поверхні: модель *самоконсервації*, *танення льодяної кірки* й *інтенсивної дисоціації* гідрату. У моделі самоконсервації підведення теплоти до поверхні ГГ порівняно невелике. Температура поверхні газогідрату на один–два градуси нижча від 0 °С, тому льодяна кірка не тане.

Під час розрахунку зберігання гідрату процес дисоціації можемо вважати достатньо тривалим для встановлення стаціонарного розподілу температур у масиві гідрату. Тоді рівняння (7.2) можна записати спрощено

$$0 = \lambda_g \frac{d^2 t_g}{dx^2} + q_{V(x)}. \qquad (7.2^*)$$

Згідно з експериментальними даними температурний режим усередині масиву гідрату описується рівнянням (7.1). Оскільки задача стаціонарна, то з рівняння (7.2*) можна визначити потужність об'ємних стоків теплоти як функцію координати, Вт/м^3,

$$q_{V(x)} = -\lambda_g \frac{d^2 t_g}{dx^2}. \qquad (7.4)$$

Після підстановки другої похідної з рівняння (7.1) у формулу (7.4) отримаємо розподіл об'ємних стоків теплоти у гідраті, Вт/м^3,

$$q_{V(x)} = -\lambda_g k^2 \left(t_{g(0)} - t_\infty\right) \ell^{-kx}. \qquad (7.5)$$

В умовах повільної дисоціації (зокрема, при *самоконсервації*) геометрична форма гідрату практично не змінюється протягом тривалого часу. Отже, у рівнянні (7.3) можемо прийняти, що $\frac{dx}{d\tau} \approx 0$. У зв'язку з малою кількістю газу, який виділяється при дисоціації, витрати теплоти на його нагрівання вважатимемо

незначними порівняно зі стоками теплоти на дисоціацію гідрату. У такому випадку рівняння (7.3) можна записати у спрощеному вигляді

$$-\lambda_g \frac{dt_{g(0)}}{dx} = \alpha_3 \left(t_3 - t_{g(0)}\right). \qquad (7.3^*)$$

З рівняння (7.3*) можна визначати температуру поверхні гідрату. Перша похідна з рівняння (7.1) по x

$$\frac{dt_g}{dx} = -k\left(t_{g(0)} - t_\infty\right)\ell^{-kx}. \qquad (7.6)$$

Підстановка отриманої залежності (7.6) при x=0 в рівняння (7.3*) дає можливість розрахувати температуру на поверхні гідрату в умовах самоконсервації

$$t_{g(0)} = \frac{\lambda k t_\infty + \alpha_3 t_3}{\lambda k + \alpha_3}. \qquad (7.7)$$

Модель *танення льодяної кірки*. Якщо інтенсивність підведення теплоти збільшується – це призводить до підвищення температури на поверхні гідрату до 0 °С. Відбувається танення льодяної кірки. Процес протікає повільно, і гідрат, який межує з поверхневою кіркою льоду, встигає практично повністю дисоціювати. Ця модель також характерна для гідрату низької концентрації, у складі якого багато льоду. Витрати газу незначні, і в тепловий баланс поверхні масиву вагомого впливу вони не вносять. Гранична умова має вигляд

$$r_\Lambda \rho_\Lambda \frac{dx}{d\tau} - \lambda_g \frac{dt_{g(0)}}{dx} = \alpha_3 \left(t_3 - t_{g(0)}\right). \qquad (7.8)$$

З урахуванням того, що температура на поверхні масиву гідрату $t_{g(0)} = 0$, температурний режим усередині масиву гідрату визначається формулою

$$t_x = t_\infty \left(1 - \ell^{-kx}\right). \qquad (7.9)$$

Розподіл об’ємних джерел теплоти у глибині масиву, Вт/м^3,

$$q_{V(x)} = \lambda_g k^2 t_\infty \ell^{-kx}. \qquad (7.10)$$

З граничної умови (7.8) визначаємо швидкість танення льодяної кірки, м/с,

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{\alpha_3 t_3 + \lambda k t_\infty}{r_\Lambda \rho_\Lambda}. \qquad (7.11)$$

Режим інтенсивної дисоціації характерний для концентрованого газогідрату в умовах активного поверхневого нагрівання. Збільшення інтенсивності теплового потоку на поверхні ГГ призводить до дисоціації гідрату, який безпосередньо знаходиться на поверхні, а не лише глибинних шарів, як це було при самоконсервації ГГ. Температура поверхні перевищує 0 °С, і льодяна кірка на поверхні масиву ГГ не утворюється.

В умовах активного нагрівання поверхні гідрату виділення газу збільшуються і їх необхідно враховувати в граничних умовах. Граничні умови мають наступний вигляд

$$r_g \rho_g \frac{dx}{d\tau} - \lambda_g \frac{dt_{g(0)}}{dx} = \alpha_з \left(t_з - t_{g(0)}\right) - c_Г \rho_Г g_Г \left(t_з - t_{Г(0)}\right). \qquad (7.12)$$

Для оцінки впливу складової $c_Г \rho_Г g_Г$ необхідно визначити витрати газу під час дисоціації гідрату. Витрати газу складаються з двох частин: внаслідок дисоціації глибинних шарів та утворених на поверхні масиву гідрату. Дисоціація глибинних шарів газогідрату принципово не відрізняється від розглянутих вище умов самоконсервації. Її інтенсивність порівняно мала і витратами газу, які утворюються при повільній дисоціації усередині ГГ можемо нехтувати. Проте, витрати газу, які утворилися внаслідок дисоціації поверхневого шару ГГ можуть бути значно більші і їх необхідно враховувати в граничних умовах. Питомі об'ємні витрати газу на поверхні гідрату, м^3/(м^2·с)

$$g_Г = K_g \frac{dx}{d\tau}, \qquad (7.13)$$

де K_g – об'ємний газовміст гідрату, м^3/м^3.

Оскільки ГГ має щілясту структуру з великою площею теплообмінної поверхні - то температуру газу, який виділяється з поверхні дисоціюючого гідрату можна прийняти рівною температурі поверхні гідрату $t_{Г(0)} = t_{g(0)}$. Тоді, з урахуванням (7.13) з рівняння (7.12) можна визначити швидкість дисоціації на поверхні масиву ГГ

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{\alpha_з \left(t_з - t_{g(0)}\right) - \lambda_g k \left(t_{g(0)} - t_\infty\right)}{r_g \rho_g + c_Г \rho_Г K_g \left(t_з - t_{g(0)}\right)}. \qquad (7.14)$$

Порівнюючи між собою величини в знаменнику формули (7.14) можна побачити, що складова $c_{\Gamma}\rho_{\Gamma}K_g\left(t_3-t_{g(0)}\right)$ як мінімум на два порядки менша за $r_g\rho_g$. Тому, з достатньою для практичних розрахунків точністю формулу (7.14) можна записати у вигляді

$$\frac{dx}{d\tau}=\frac{\alpha_3\left(t_3-t_{g(0)}\right)-\lambda_g k\left(t_{g(0)}-t_\infty\right)}{r_g\rho_g}. \qquad (7.14^*)$$

Формула (7.14*) дозволяє визначити температуру на поверхні дисоціюючого ГГ лише за умови якщо відома лінійна швидкість дисоціації ГГ. Для її розрахунку скористаємося розподілом об'ємних джерел теплоти у масиві гідрату (7.5). Оскільки процес дисоціації ГГ починається ще у глибині масиву будемо враховувати експоненційний характер розподілу джерел теплоти і проінтегруємо їх по координатній вісі х. При перевищенні температури ГГ у цьому блоці буде розкладатися поглинаючи теплову енергію потужністю, Вт/м^2

$$Q_V=\lambda_g k^2\left(t_{g(0)}-t_\infty\right)\int_0^\infty \ell^{-kx}dx. \qquad (7.15)$$

Розділивши теплову потужність, яка підводиться для компенсації джерел холоду на загальну необхідну кількість теплової енергії для танення цього блоку ($r_g\cdot\rho_g$) отримаємо лінійну швидкість дисоціації блока ГГ, м/сек

$$\frac{dx}{d\tau}=\frac{\lambda_g k^2\left(t_{g(0)}-t_\infty\right)}{r_g\cdot\rho_g}\int_0^\infty \ell^{-kx}dx=\frac{\lambda_g k\left(t_{g(0)}-t_\infty\right)}{r_g\cdot\rho_g}. \qquad (7.16)$$

Підставляючи (7.16) у (7.14*), одержимо

$$\frac{\lambda_g k\left(t_{g(0)}-t_\infty\right)}{r_g\rho_g}=\frac{\alpha_3\left(t_3-t_{g(0)}\right)-\lambda_g k\left(t_{g(0)}-t_\infty\right)}{r_g\rho_g}. \qquad (7.17)$$

Звідки можна визначити температуру на поверхні масиву гідрату в умовах інтенсивного нагрівання його поверхні

$$t_{g(0)}=\frac{2\lambda_g k t_\infty+\alpha_3 t_3}{2\lambda_g k+\alpha_3}. \qquad (7.18)$$

Порівнюючи з формулою (7.7) (для повільної дисоціації) бачимо, що у випадку інтенсивного підведення теплоти тепловий потік у гідраті розподіляється

порівну на дві частини: на дисоціацію і передачу у глиб ГГ шляхом теплопровідності.

Отримані залежності дозволяють проаналізувати результати натурних експериментів. Під час проведення дослідів температура зовнішнього повітря становила t_3=+11 °С. Для теплового потоку зверху вниз у нерухомому повітрі коефіцієнт теплообміну біля поверхні α_3=4 Вт/(м^2·°С). Теплопровідність гідрату пропану λ_g=0,5 (Вт/(м·°С)), коефіцієнт k=50 м$^{-1}$, виміряні температури поверхні гідрату t_0=0,7 °С та температура глибинних шарів гідрату t_∞=-0,9 °С. Підставляючи експериментальні дані у формулу (7.7), можна отримати значення температури на поверхні гідрату, що дисоціює, °С,

$$t_0 = \frac{0,5 \cdot 50 \cdot (-0,9) + 4 \cdot (+11)}{0,5 \cdot 50 + 4} = 0,74.$$

Розрахована температура майже збігається з виміряною під час проведення дослідів. Оскільки температура на поверхні гідрату вища від 0 °С, то гідрат дисоціює на газ і воду, а ефект самоконсервації не спостерігається.

Після підстановки вихідних даних у рівняння (7.5), отримаємо значення об’ємних стоків теплоти, Вт/м^3,

$$q_{V(x)} = -2000\ell^{-50x}.$$

Це рівняння показує, що на поверхні дисоціюючого гідрату пропану діють стоки теплоти потужністю 2000 Вт/м^3. У глибинних шарах їх потужність швидко падає і на глибині 50 мм становить лише 164 Вт/м^3.

Аналізуючи вищенаведені рівняння (7.7, 7.11, 7.14, 7.18) не важко помітити ключову роль безрозмірного комплексу (критерію), який описує подібність температурних полів біля поверхні та у глибині дисоціюючого газогідрату

$$K_D = \frac{\alpha_3}{k\lambda}. \qquad (7.19)$$

Цей критерій можна назвати критерієм дисоціації (K_D). За своєю суттю він нагадує критерій Біо (Bi), проте на відміну від останнього може застосовуватися для опису подібності *нелінійних температурних полів у твердих тілах* в умовах стаціонарного конвективного теплообміну з навколишнім середовищем.

Таким чином, ми одержали залежності для визначення температури на поверхні та в глибині газогідратного масиву, розподілу джерел теплоти та швидкості дисоціації в різних умовах нагрівання поверхні цього масиву.

7.3. Самоконсервація газогідратів

Зважаючи на важливість ефекту самоконсервації для газогідратних технологій, необхідно детальніше охарактеризувати теплофізичні особливості цього процесу.

У формулах (7.1), (7.5)–(7.7) коефіцієнт k відображає інтенсивність зміни внутрішніх стоків теплоти у гідраті. З формули (7.7) можна визначити, при яких k буде спостерігатися ефект самоконсервації, м$^{-1}$,

$$k = \frac{\alpha_3 \left(t_3 - t_0\right)}{\lambda \left(t_0 - t_\infty\right)}. \tag{7.20}$$

Підставивши значення для гідрату пропану за умови t_0=0 °С, температура у приміщенні +18 °С, на відкритій поверхні у приміщенні коефіцієнт теплообміну біля вертикальної поверхні α_3=8,7 Вт/(м$^2\cdot$°С), отримаємо, м$^{-1}$,

$$k = \frac{8,7\left(18-0\right)}{0,5\left(0-(-2,5)\right)} = 125.$$

Таким чином, теоретично ефект самоконсервації для гідрату пропану можна було б очікувати при значеннях $k > 125$. Проте експериментально встановлене значення k не перевищує 50.

За формулою (7.20) можна розрахувати значення k для гідрату метану. Згідно з даними, викладеними в роботі [7.10], температура на поверхні льодяної кірки -2 °С, а рівноважна температура всередині масиву метанового гідрату при атмосферному тиску становить -33 °С. Підставимо значення для гідрату метану, м$^{-1}$,

$$k = \frac{8,7\left(18-(-2)\right)}{0,5\left((-2)-(-33)\right)} = 11,2.$$

Таким чином, для гідрату метану самоконсервація буде спостерігатися вже при значеннях k>11,2. При цьому інтенсивність внутрішніх стоків теплоти біля поверхні ГГ, Вт/м^3,

$$q_{V(0)} = -0,5 \cdot 11,2^2 \left(-2-(-33)\right) = -1944 .$$

Аналогічним чином можна визначити коефіцієнт k і потужність об'ємних стоків теплоти для інших гідратоутворюючих газів. Результати розрахунку для різних газів зведено в таблицю 7.1.

Аналізуючи отримані результати, можна відмітити, що за результатами експериментів у пропанового гідрату інтенсивність стоків теплоти значно нижча (приблизно у 10 разів), ніж потрібно для отримання ефекту самоконсервації. Тому самоконсервація гідрату пропану «при кімнатних температурах» не спостерігається.

З формули (7.20) можна одержати залежність для визначення температури зовнішнього повітря нижче якої може існувати ефект самоконсервації, °С,

$$t_3 = t_{g(0)} + \frac{t_{g(0)} - t_\infty}{K_D}. \qquad (7.20^*)$$

Таблиця 7.1

Характеристики гідратів в умовах самоконсервації

Газ – гідратоутворювач	t_0, °С	t_∞, °С	k, м$^{-1}$	$q_{V(0)}$, Вт/м^3	K_D
Азот	-1	-49	6,9	-1142	2,52
Метан	-2	-33	11,2	-1944	1,55
Діоксид вуглецю	-2	-22	17,4	-3027	1,00
Етан	-1	-13	27,6	-4570	0,63
Пропан (*теоретично для самоконсервації*)	0	-2,5	125	-19531	-
Пропан (*за експериментальними даними*)	0,7	-0,9	50	-2000	0,35

Так, для пропанового ГГ самоконсервацію можна очікувати при зниженні навколишньої температури нижче

$$t_3 = 0 + \frac{0-(-2,5)}{0,35} = 7,1 \ ^\circ\text{C}.$$

Таким чином, формула (7.20*) має велике практичне значення, оскільки дозволяє розрахувати умови, за котрих можна досягти тривалого зберігання гідратів у нерівноважному стані.

У низці наукових робіт різних авторів [7.11, 7.12] зазначається ключова роль льодяної кірки на поверхні гідрату в отриманні ефекту самоконсервації. Для аналізу впливу цього фактора визначимо вплив термічного опору льодяної кірки, яка утворюється на поверхні ГГ. Якщо спостерігається ефект самоконсервації (як для гідрату метану), то у стаціонарному режимі утворений шар льоду на поверхні можна представити як додатковий опір теплопередачі. З урахуванням товщини льодяної кірки загальний опір теплопередачі, (м^2·°С)/Вт,

$$R = \frac{1}{\alpha_3} + \frac{\delta_\text{Л}}{\lambda_\text{Л}}. \qquad (7.21)$$

Згідно з даними, викладеними в роботі [7.10], товщина кірки льоду на поверхні ГГ у середньому становить лише 0,3 мм. Результати розрахунку опору теплопередачі для різних товщин льоду на поверхні ГГ наведено в табл. 7.2. Вони

Таблиця 7.2

Вплив товщини льодяної кірки на теплопередачу біля поверхні ГГ

Товщина льоду δ, мм	λ, Вт/(м·°С)	α, Вт/(м^2·°С)	R, (м^2·°С)/Вт	ΔR, %
0	2,2	8,7	0,1149	0
0,3	2,2	8,7	0,1151	0,1
1,0	2,2	8,7	0,1155	0,5
2,0	2,2	8,7	0,1159	0,9

показують, що товщина льодяної кірки на поверхні ГГ не здатна суттєво поліпшити теплову ізоляцію газового гідрату, а отже, і вплинути на ефект самоконсервації. У такому разі льодяна кірка, яка утворюється на поверхні ГГ, що дисоціює, може відігравати роль лише в частковій герметизації ГГ і зменшенні площі теплообмінної поверхні за рахунок зниження її шорсткості.

Для визначення витрат газу всередині газогідратного масиву необхідно детальніше розглянути процеси дисоціації його глибинних шарів. Тепловий баланс елементарної ділянки газового гідрату описується різницею теплових потоків, котрі підводяться шляхом теплопровідності та відводяться за рахунок дисоціації гідрату і при охолодженні газом, який надходить з глибших шарів гідрату. Для довільного перерізу зміну цих питомих теплових потоків можна описати рівнянням, Вт/(м^2·м),

$$\frac{dq_g}{dx} = \frac{dq_d}{dx} + \frac{dq_{\Г}}{dx}, \tag{7.22}$$

де q_g – тепловий потік, що передається шляхом теплопровідності, Вт/м^2; q_d – питомий тепловий потік, який спричиняє дисоціацію ГГ, Вт/м^2; $q_{\Г}$ – тепловий потік на нагрівання газу, Вт/м^2.

Знаючи зміну теплового потоку, можна розрахувати зміну витрат газу, котрий утворюється в процесі дисоціації в кожному перерізі масиву гідрату, м^3/(м^2·с·м),

$$\frac{dg_{\Г}}{dx} = \frac{K_g}{r_g \rho_g} \frac{dq_d}{dx}, \tag{7.23}$$

де K_g – об’ємний газовміст гідрату, м^3/м^3; r_g – питома теплота дисоціації, Дж/кг; ρ_g – густина гідрату, кг/м^3.

Підставляючи зміну теплового потоку з рівняння (7.22) в рівняння (7.23), одержимо, м^3/(м^2·с·м),

$$\frac{dg_{\Г(x)}}{dx} = \frac{K_g}{r_g \rho_g} \left(\frac{dq_g}{dx} - \frac{dq_{\Г}}{dx} \right). \tag{7.24}$$

Рівняння (7.24) дозволяє визначити питомі виділення газу в кожному перерізі масиву гідрату. Для цього розкриємо значення змін окремих теплових потоків. Зокрема, зміна теплового потоку внаслідок теплопровідності гідрату

$$\frac{dq_g}{dx} = -\lambda \frac{d^2 t_g}{dx^2} . \tag{7.25}$$

Шляхом подвійного диференціювання рівняння (7.1) одержимо

$$\frac{d^2 t_g}{dx^2} = k^2 \left(t_0 - t_\infty\right) \ell^{-kx} . \tag{7.26}$$

Тепловий потік від газового гідрату до газу, витрати якого в перерізі x є інтегральною величиною, можна знайти за формулою

$$\frac{dq_\Gamma}{dx} = c_\Gamma \rho_\Gamma g_{\Gamma(x)} \frac{dt_{\Gamma(x)}}{dx} = c_\Gamma \rho_\Gamma \int_x^\infty \frac{dg_{\Gamma(x)}}{dx} dx \cdot \frac{dt_{\Gamma(x)}}{dx} . \tag{7.27}$$

Після підстановки значень теплових потоків у рівняння (7.24) отримаємо

$$\frac{dg_{\Gamma(x)}}{dx} = \frac{K_g}{r_g \rho_g} \left(-\lambda k^2 \left(t_0 - t_\infty\right) \ell^{-kx} - c_\Gamma \rho_\Gamma \int_x^\infty \frac{dg_{\Gamma(x)}}{dx} dx \cdot \frac{dt_{\Gamma(x)}}{dx} \right). \tag{7.28}$$

В умовах невеликих витрат газу його температура практично не відрізняється від оточуючого його масиву гідрату, тому можна вважати, що

$$\frac{dt_\Gamma}{dx} \approx \frac{dt_g}{dx} = -k\left(t_0 - t_\infty\right) \ell^{-kx} . \tag{7.29}$$

З урахуванням виразу (7.29) розподіл газу в шарах дисоціюючого ГГ можна визначити за формулою

$$\frac{dg_{\Gamma(x)}}{dx} = \frac{-K_g k}{r_g \rho_g} \left(\lambda k - c_\Gamma \rho_\Gamma \int_x^\infty \frac{dg}{dx} dx \right) \left(t_0 - t_\infty\right) \ell^{-kx} . \tag{7.30}$$

Рівняння (7.30) зручно розв’язувати за допомогою цифрових методів.

Для перевірки працездатності математичної моделі було виконано розрахунок розкладання газового гідрату пропану при вихідних даних, характерних для експериментальних досліджень: температура поверхні гідрату t_0=0,7 °С, температура термодинамічностійкого стану гідрату t_∞=-0,9 °С; його теплопровідність λ=0,5 (Вт/(м °С)); густина ρ_g=899 кг/м^3; теплота дисоціації

r_g=6640000 Дж/кг; масова теплоємність пропану (газової фази) $c_Г$=1863 Дж/(кг·°С); густина пропану $\rho_Г$=2,0 кг/м^3.

Отже, після підстановки вихідних даних у рівняння (7.30) отримаємо значення питомих об'ємних витрат газу в довільному перерізі масиву гідрату, рис.7.5. Залежність витрат газу від температури гідрату (рис.7.6) описується лінійним рівнянням, м^3/(м^2·с),

$$g_Г = \frac{t + 0{,}9}{3 \cdot 10^7}.$$

Аналіз складових рівняння 7.30 показує, що у випадку повільної дисоціації гідрату складова $\left(c_Г \rho_Г \int_x^\infty \frac{dg}{dx} dx \right)$ на чотири порядки менша за (λk), тому в розрахунках можна нею нехтувати. У цьому випадку з достатньою для практичного застосування точністю рівняння (7.30) можна записати

$$\frac{dg_{Г(x)}}{dx} = \frac{-\lambda K_g k^2}{r_g \rho_g} (t_0 - t_\infty) \ell^{-kx}. \qquad (7.31)$$

Таким чином, аналіз складових рівняння (7.3) показує, значення $c_Г \rho_Г g_Г$ приблизно на чотири порядки менше за α_3. Тому при розрахунку самоконсервації ГГ застосування граничної умови (7.3*) цілком виправдане. Для випадку активного підведення теплоти і швидкого нагрівання ГГ доцільно застосовувати граничну умову (7.3).

В умовах самоконсервації об'єм масиву гідрату змінюється мало, проте за рахунок поступової дисоціації його газовміст зменшується. Це призводить до зміни теплофізичних властивостей гідрату, зокрема відбувається зменшення інтенсивності об'ємних стоків теплоти. Унаслідок цього буде змінюватися температурний режим газогідратного масиву.

Для визначення змін у характеристиках гідрату залежно від його концентрації позначимо масову концентрацію гідрату як частку чистого гідрату в суміші гідрату та льоду

$$C_g = \frac{m_g}{m}, \qquad (7.32)$$

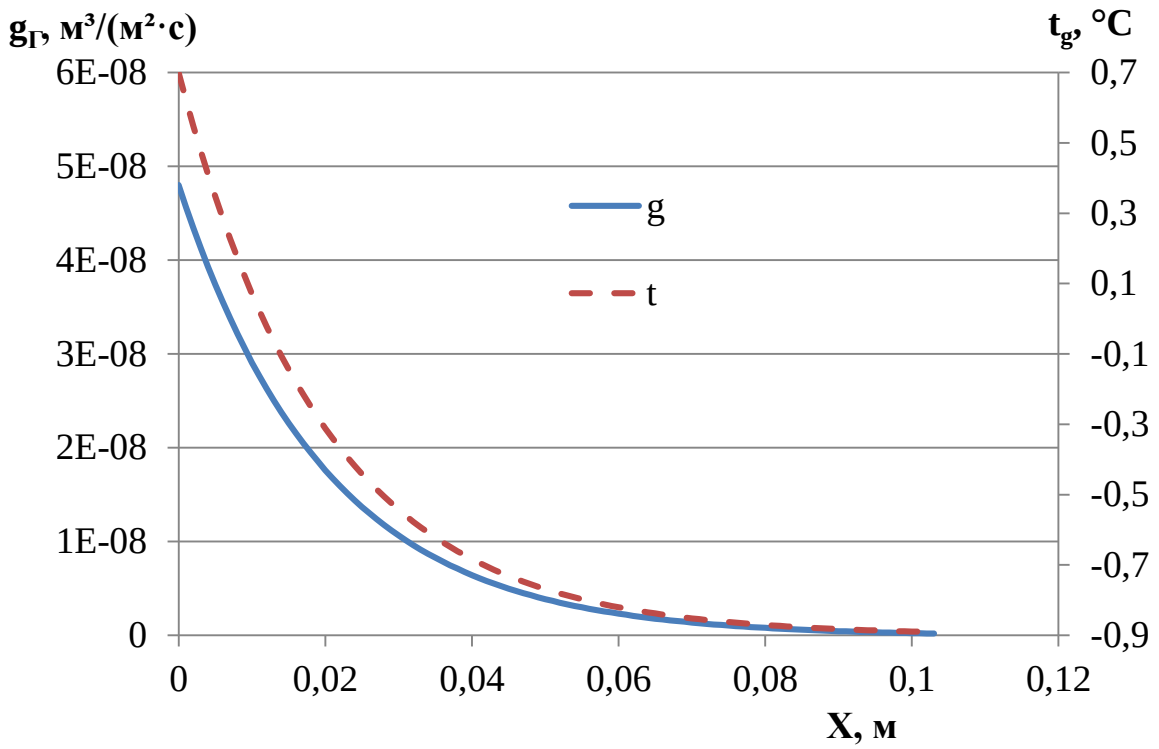


Рис. 7.5. Витрати газу в шарах дисоціюючого гідрату ($g_Г$) і температурний режим у шарах ГГ (t_g) залежно від глибини шару гідрату (**X**), м

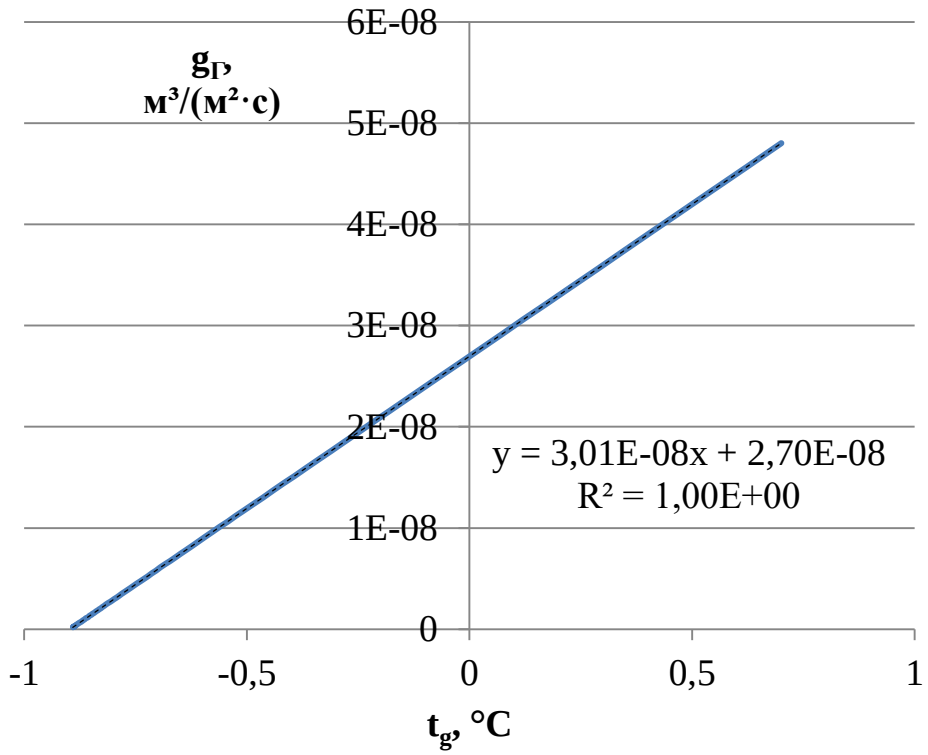


Рис. 7.6. Залежність витрат пропану від температури ГГ у відповідних шарах

де m_g – маса чистого гідрату, м^3; m – загальна маса газогідратного масиву, м^3. Очевидно, що за інших рівних умов, потужність питомих об'ємних джерел теплоти буде пропорційна масі гідрату, який дисоціює,

$$\frac{q_V}{q_{Vg}} = \frac{m_g}{m}. \tag{7.33}$$

Підставляючи відомі значення об'ємних теплових потоків, одержимо вираз для визначення об'ємних стоків теплоти в умовах поступової дисоціації гідрату

$$\frac{q_V}{q_{Vg}} = \frac{\lambda k^2}{\lambda k_g^2}, \tag{7.34}$$

де k_g – коефіцієнт для концентрованого газогідрату, м$^{-1}$.

Як свідчать натурні експерименти, коефіцієнт k зменшується зі зниженням газовмісту ГГ. Для природного масиву концентрованого гідрату зміна теплопровідності глибинних шарів гідрату не характерна, оскільки при розкладанні гідрату перекристалізація з утворенням льоду відбувається лише на його поверхні. Щодо глибинних шарів, то гідрат розкладається зі збереженням структури каркаса. Унаслідок цього теплопровідність гідрату в широких межах його концентрації можна вважати постійною. Таке зауваження не стосується штучного газогідрату, який у своєму початковому складі вже може містити лід.

Якщо теплопровідність газогідрату не змінюється, то для гідрату довільної концентрації

$$k = k_g \sqrt{C_g}. \tag{7.35}$$

З урахуванням формули (7.35) рівняння питомих об'ємних стоків теплоти (7.5) набуває вигляду

$$q_V = -C_g \lambda k_g^2 (t_0 - t_\infty) \ell^{-k_g x \sqrt{C_g}}. \tag{7.36}$$

Отримана залежність (7.36) дозволяє визначити розподіл стоків теплоти в глибині газогідрату в умовах повільної дисоціації. Для розрахунку питомих об'ємних стоків теплоти при різних значеннях концентрації ГГ скористаємося експериментальними даними (дослід № 2) C_g =1,0; α_3=4 Вт/(м·°С); k=50 м$^{-1}$; t_3=+11 °С; t_0=0,7 °С; t_∞=-0,9 °С; λ=0,5 Вт/(м·°С). Результати розрахунку об'ємних

стоків теплоти у гідраті пропану, розраховані за формулою (7.36), зображено на рис. 7.7. Аналіз отриманих результатів указує на існування зони з інтенсивними тепловими процесами, глибиною близько 6 см. У глибших шарах газогідрату інтенсивність стоків теплоти приблизно однакова.

Для оцінювання працездатності отриманих залежностей порівняємо між собою два проведені досліди з різною початковою концентрацією гідрату. Оскільки в натурних експериментах газовміст гідрату пропану залежав від умов його утворення, а не від тривалості розкладу, то можемо вважати коефіцієнти C_g та λ не залежними від координати x.

Значення вихідних величин для досліду №1: C_g =0,5; α_3=4 Вт/(м·°С); з урахуванням концентрації газогідрату коефіцієнт $k=50\cdot 0{,}5^{½}=35{,}36$ м$^{-1}$; t_3=+11 °С; t_0=0 °С; t_∞=-0,47 °С; коефіцієнт теплопровідності суміші гідрату та льоду $\lambda=(0{,}5+2{,}2)/2=1{,}35$ Вт/(м·°С). Результати розрахунку стоків теплоти за формулою (7.36) наведено на рис. 7.8. Отримані результати показують гарне узгодження теоретичних розрахунків з експериментальними даними (похибка не перевищує 2,5 %).

Таким чином, результати виконаних досліджень показують, що головною причиною ефекту самоконсервації гідрату є зниження температури його глибинних шарів унаслідок часткової дисоціації. Утворення льодяної кірки на поверхні дисоціюючого ГГ є наслідком, а не причиною ефекту самоконсервації. Тому при математичному моделюванні теплових процесів, які відбуваються при дисоціації масиву гідрату, необхідно враховувати, що стоки теплоти є функцією температури та тиску в цій точці масиву гідрату.

Визначено умови, за яких можна досягти самоконсервації гідратів різних газів. Установлено причину відсутності ефекту самоконсервації гідрату пропану при «кімнатних» температурах. Виконані розрахунки показують можливість отримання ефекту самоконсервації гідрату пропану при достатньому зниженні температури навколишнього середовища.

Установлено, що причиною впливу розміру масиву гідрату на ефект самоконсервації є розподіл температур усередині масиву гідрату. У великому

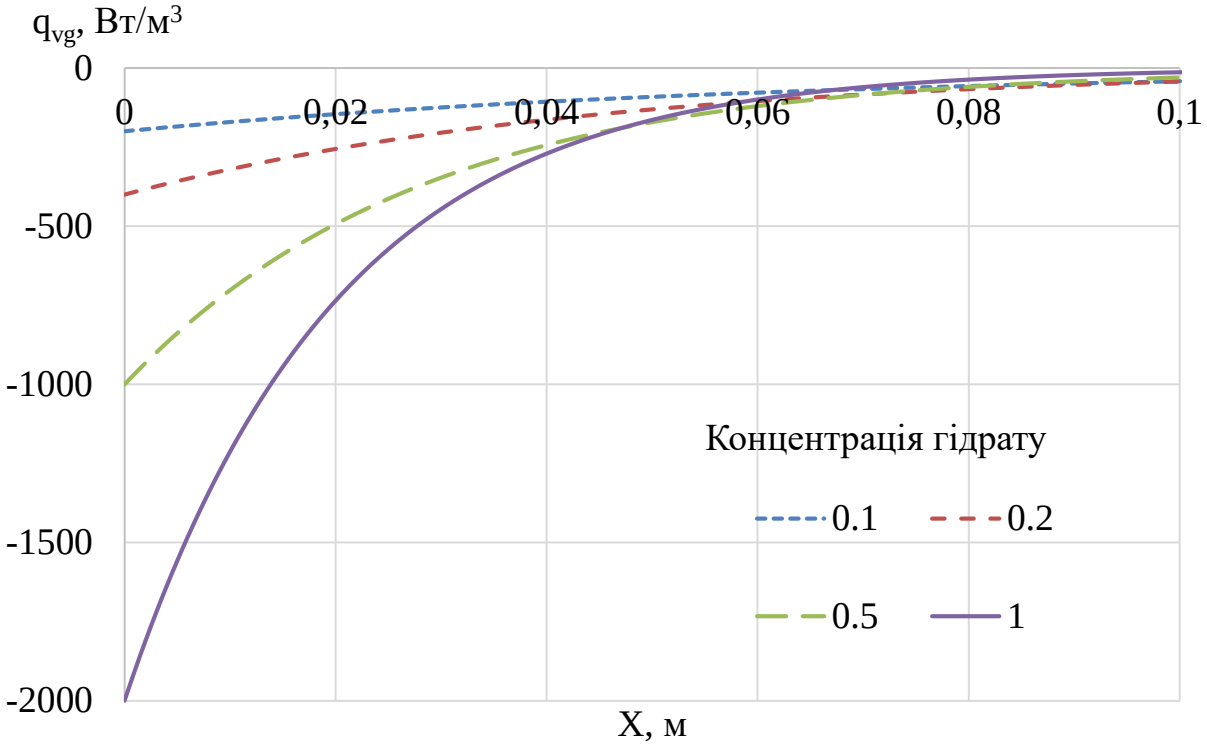


Рис. 7.7. Розподіл стоків теплоти по глибині гідрату пропану для різних концентрацій Cg=0,1÷1,0

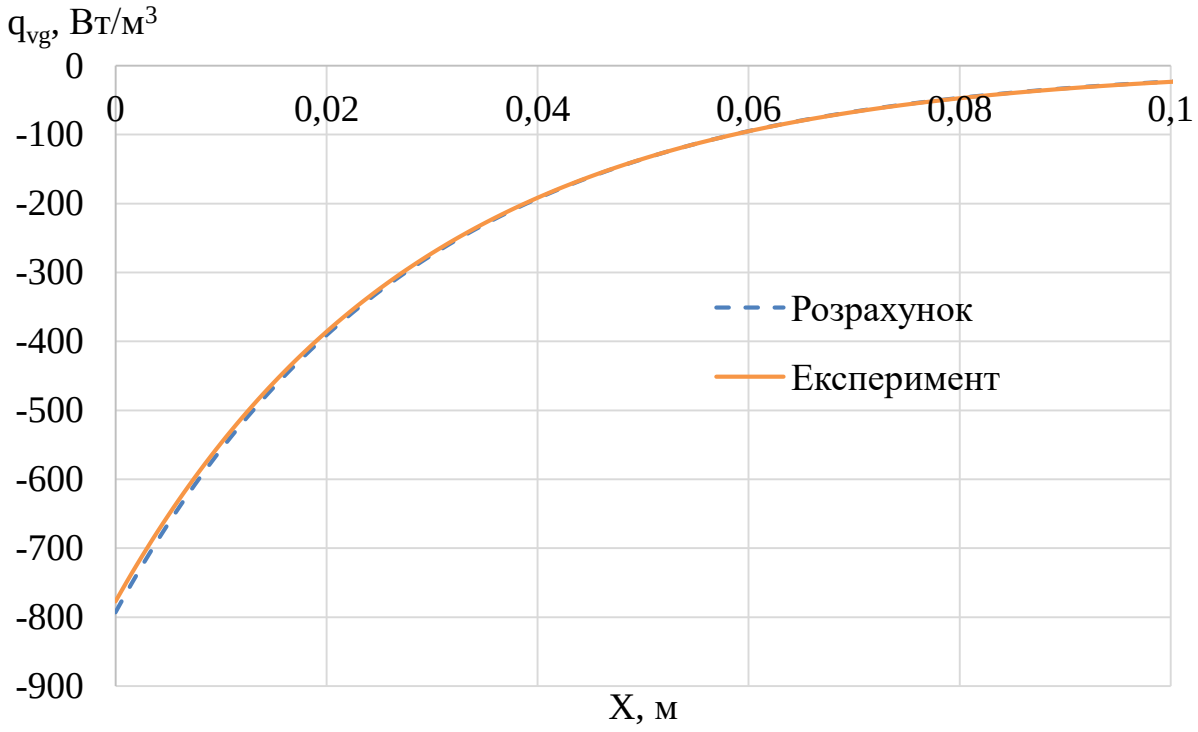


Рис. 7.8. Розподіл стоків теплоти. Порівняння з дослідом №1. Концентрація гідрату C_g=0,5

масиві досягається нижча температура у глибинних шарах гідрату, яка сприяє його кращому зберіганню [7.13].

Визначено вплив концентрації ГГ на розподіл температур та стоків теплоти по «глибині» газогідратного масиву, що дисоціює. Отриману залежність підтверджено результатами натурних експериментів.

7.4. Двовимірна математична модель дисоціації газогідратного масиву

Для розв'язання практичних завдань часто необхідно розглядати дисоціацію масивів гідрату, розміри яких не дозволяють обійтися одновимірною математичною моделлю. Крім того, необхідно враховувати зміну теплофізичних характеристик ГГ з часом [7.14–7.17]. Розглянемо побудову такої математичної моделі [7.18, 7.19].

Двовимірна математична модель перехідних теплових режимів ґрунтується на нелінійному рівнянні теплопровідності Фур'є з питомими об'ємними джерелами (чи втратами) теплоти

$$c_{(x,y)}\rho_{(x,y)}\cdot\frac{dt_{(x,y)}}{d\tau}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_{(x,y)}\frac{\partial t}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda_{(x,y)}\frac{\partial t}{\partial y}\right)+q_{V(x,y)}\ , \qquad (7.37)$$

де с – теплоємність, Дж/(кг·°С); ρ – густина, кг/м^3; t – температура, °С; λ – теплопровідність, Вт/(м °С); q_v – об'ємні стоки теплоти, Вт/м^3. Ці величини є функціями просторових координат *X*, *Y* та температури *t*.

Для розрахунку фазового переходу необхідно задати ряд умов. Умовою початку дисоціації ГГ є перевищення температури рівноважного стану

$$t_{(x,y)}\geq t_{\infty}\ . \qquad (7.38)$$

Умовою танення льоду є перевищення температури фазового переходу

$$t_{(x,y)}\geq t_{\Lambda}\ . \qquad (7.38^*)$$

Температура фазового переходу (t_∞) залежить від тиску та виду гідрату

$$t_{\infty}=f\left(P,C_iH_j\cdot nH_2O\right)\ . \qquad (7.39)$$

Величину об'ємних стоків теплоти можна задати як на основі експериментальних даних, так і теоретично, Вт/м^3,

$$q_{V(x,y)} = -\lambda C_{g(x,y)} k_g^2 \left(t_{(x,y)} - t_\infty \right). \quad (7.40)$$

Масову концентрацію гідрату в розрахунковому шарі визначаємо за формулою

$$C_{g(x,y)} = \frac{m^g_{(x,y)}}{m^\Lambda_{(x,y)} + m^g_{(x,y)}}, \quad (7.41)$$

де $m^g_{(x,y)}$, $m^\Lambda_{(x,y)}$ – маса гідрату та льоду у відповідному шарі, кг.

При дисоціації гідрату залишається льодяний каркас, масу якого можна визначити за формулою, кг/с,

$$\frac{\partial m^\Lambda_{(x,y)}}{\partial \tau} = -K_{H_2O} \frac{\partial m^g_{(x,y)}}{\partial \tau}, \quad (7.42)$$

де K_{H_2O} – масова частка води в гідраті.

Для отримання однозначного розв'язку цієї задачі її необхідно доповнити геометричними, фізичними, часовими та граничними умовами. Геометричні умови визначають форму і розміри тіла, в котрому відбувається досліджуваний процес. Задавання області твердої фази відбувається шляхом запису відповідного індексу в масив даних, який відповідає площадці з відомими координатами (задаються поточково).

Фізичні умови задаються теплофізичними параметрами тіла (λ, c, ρ) і розподілом внутрішніх джерел теплоти $q_{V(x,y)}$. Це відбувається окремо для твердої та газоподібної фаз, також поточково і може коригуватися функціонально у випадку залежності таких величин від інших параметрів (температури, часу, координати тощо) [7.20].

Часові умови являють собою розподіл температури в тілі в початковий момент часу. Їх задають поточково (або областями) окремо для твердої фази та повітря, що її омиває,

$$t_{(x,y)} = t_{(x0,y0)}, \; t_{(x,y)} = t_{3(x0,y0)}. \quad (7.43)$$

Граничні умови визначають особливості проходження процесу теплообміну на поверхні тіла. Граничні умови 3-го роду задано у вигляді бічних, кутових зовнішніх та кутових внутрішніх елементів. Кожний з них має одну чи декілька

поверхонь, що контактують з навколишнім середовищем і для яких будуть справедливі такі вирази:

$$\lambda_{(x=x0,y)}\frac{\partial t_{(x=x0,y)}}{\partial x}=\alpha_{(x=x0,y)}\left(t_{(x=x0,y)}-t_{3(x=x0,y)}\right), \qquad (7.44)$$

$$\lambda_{(x,y=y0)}\frac{\partial t_{(x,y=y0)}}{\partial y}=\alpha_{(x,y=y0)}\left(t_{(x,y=y0)}-t_{3(x,y=y0)}\right),$$

де $\alpha_{(x,y)}-$ локальний коефіцієнт теплообміну біля поверхні, Вт/(м$^2\cdot$°С); $t_{3(x,y)}-$ температура навколишнього середовища, °С.

Оскільки процес фазового переходу для льоду відбувається при постійній температурі, необхідно задати таку потужність внутрішніх джерел, щоб температура на границі масиву льоду підтримувалася постійною до завершення фазового переходу,

$$q_{V(x,y)}=-\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_{(x,y)}\frac{\partial t}{\partial x}\right)-\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda_{(x,y)}\frac{\partial t}{\partial y}\right). \qquad (7.45)$$

Ураховуючи підведення теплоти із зовнішнього середовища і знаючи питому теплоту фазового переходу (r_Λ), можна визначити зміну маси на границі фазового переходу

$$r_\Lambda\frac{\partial m^\Lambda_{(x,y)}}{\partial\tau}=\alpha_{(x,y)}\frac{\partial V}{\partial x}\left(t_{0(x,y)}-t_{\Pi(x,y)}\right)+\alpha_{(x,y)}\frac{\partial V}{\partial y}\left(t_{0(x,y)}-t_{\Pi(x,y)}\right), \qquad (7.46)$$

де ∂V $-$ елементарний об’єм твердої фази, м^3.

Для знаходження розподілу температур усередині двовимірної конструкції розділимо її паралельними площинами на ряд шарів, застосувавши крок Δx та Δy, рис.7.9. Для того щоб мати можливість застосовувати сітки з малою кількістю вузлів для визначення температури $t_{(i,j)}$, будемо використовувати розв’язок, у якому на кожному крокові розв’язується лише одне диференціальне рівняння.

У межах кожної ділянки двовимірної конструкції діють рівномірно розподілені джерела тепловиділень (або тепловтрат) потужністю q_V. Для внутрішнього i, j -го елемента (тип 1) диференціальне рівняння теплових потоків у кінцевих різницях можна записати так:

$$c_{(i,j)}\rho_{(i,j)}\frac{\Delta t_{(i,j)}}{\Delta\tau}=\frac{1}{2\Delta x_{(i,j)}}\left(\frac{t_{(i,j-1)}-t_{(i,j)}}{\frac{\Delta x_{(i,j-1)}}{\lambda_{(i,j-1)}}+\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\frac{t_{(i,j)}-t_{(i,j+1)}}{\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta x_{(i,j+1)}}{\lambda_{(i,j+1)}}}\right)+\frac{1}{2\Delta y_{(i,j)}}*$$

$$*\left(\frac{t_{(i-1,j)}-t_{(i,j)}}{\frac{\Delta y_{(i-1,j)}}{\lambda_{(i-1,j)}}+\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\frac{t_{(i,j)}-t_{(i+1,j)}}{\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta y_{(i+1,j)}}{\lambda_{(i+1,j)}}}\right)+q_{V(i,j)}\quad , \tag{7.47}$$

де $c_{(i,j)}$ – теплоємність матеріалу, Дж/(кг·°С); $\rho_{(i,j)}$ – густина матеріалу, кг/м^3; $t_{(i,j)}$ – температура площадки двовимірної конструкції з координатами $X=i$, $Y=j$, °С; $\Delta\tau$ – розрахунковий інтервал часу, с; $\lambda_{(i,j)}$ – теплопровідність матеріалу, Вт/(м·°С); Δx, Δy – координатні кроки відповідно по осі X та осі Y, м; $q_{V(i,j)}$ – питоме об’ємне джерело теплової енергії, Вт/м^3.

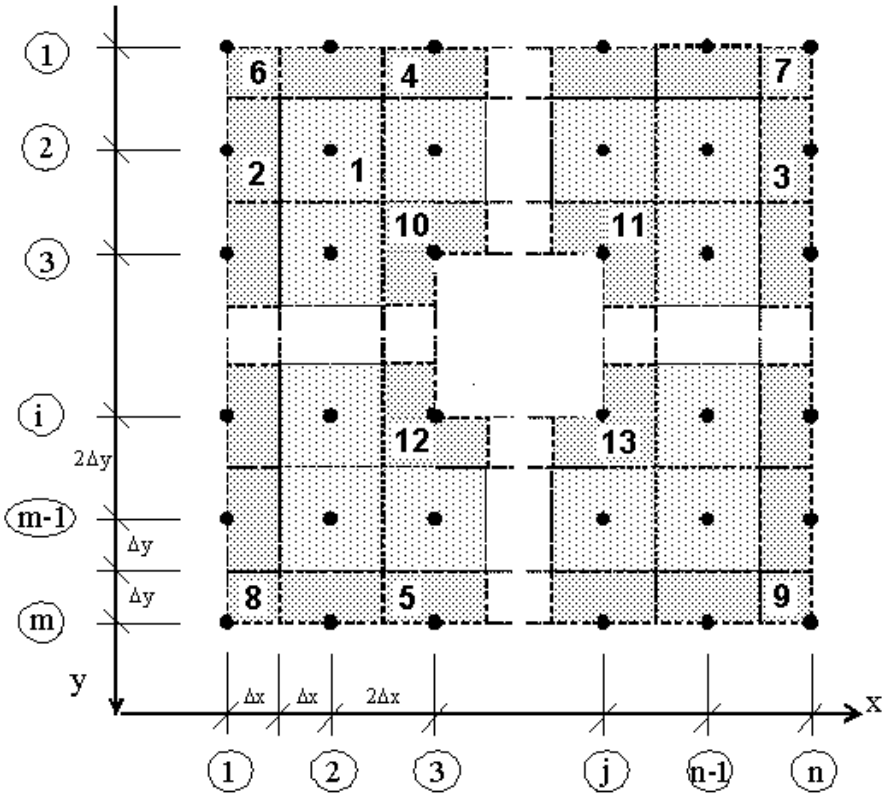


Рис. 7.9. Розподіл двовимірної конструкції на внутрішні (1), граничні (2–5), кутові зовнішні (6–9) і кутові внутрішні (10–13) елементарні площини із кроком Δx та Δy

Для двовимірної задачі граничні умови мають свої особливості. По-перше, їх кількість дорівнює кількості ліній, що обмежують область розрахунку, причому як ззовні, так і всередині конструкції. По-друге, граничні умови можуть змінюватися вздовж осі, для якої їх задано. Якщо біля зовнішньої поверхні розрахункової області задати граничні умови третього роду, то рівняння теплового балансу для першого шару (елемент 2) матиме такий вигляд:

$$c_{(i,j)}\rho_{(i,j)}\frac{\Delta t_{(i,j)}}{\Delta\tau}=\frac{1}{\Delta x_{(i,j)}}\left(\alpha_{(i,j)}\left(t_{o(i,j)}-t_{(i,j)}\right)-\frac{t_{(i,j)}-t_{(i,j+1)}}{\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta x_{(i,j+1)}}{\lambda_{(i,j+1)}}}\right)+\frac{1}{2\Delta y_{(i,j)}}*$$
$$*\left(\frac{t_{(i-1,j)}-t_{(i,j)}}{\frac{\Delta y_{(i-1,j)}}{\lambda_{(i-1,j)}}+\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\frac{t_{(i,j)}-t_{(i+1,j)}}{\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta y_{(i+1,j)}}{\lambda_{(i+1,j)}}}\right)+q_{V(i,j)}\quad , \tag{7.48}$$

де $\alpha_{(i,j)}$ – локальний коефіцієнт теплообміну біля відповідного елемента поверхні, Вт/(м^2°С); $t_{o(i,j)}$ – температура середовища, що омиває локальний елемент поверхні, °С.

Аналогічним чином можна записати граничні умови (теплообмін повітря із зовнішніми шарами) для інших трьох сторін прямокутної площадки (елементи 3, 4, 5 на рис.7.9)

$$c_{(i,j)}\rho_{(i,j)}\frac{\Delta t_{(i,j)}}{\Delta\tau}=\frac{1}{\Delta x_{(i,j)}}\left(\frac{t_{(i,j-1)}-t_{(i,j)}}{\frac{\Delta x_{(i,j-1)}}{\lambda_{(i,j-1)}}+\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\alpha_{(i,j)}\left(t_{(i,j)}-t_{o(i,j)}\right)\right)+\frac{1}{2\Delta y_{(i,j)}}*$$
$$*\left(\frac{t_{(i-1,j)}-t_{(i,j)}}{\frac{\Delta y_{(i-1,j)}}{\lambda_{(i-1,j)}}+\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\frac{t_{(i,j)}-t_{(i+1,j)}}{\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta y_{(i+1,j)}}{\lambda_{(i+1,j)}}}\right)+q_{V(i,j)}\quad ,$$

$$c_{(i,j)}\rho_{(i,j)}\frac{\Delta t_{(i,j)}}{\Delta\tau}=\frac{1}{2\Delta x_{(i,j)}}\left(\frac{t_{(i,j-1)}-t_{(i,j)}}{\frac{\Delta x_{(i,j-1)}}{\lambda_{(i,j-1)}}+\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\frac{t_{(i,j)}-t_{(i,j+1)}}{\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta x_{(i,j+1)}}{\lambda_{(i,j+1)}}}\right)+\frac{1}{\Delta y_{(i,j)}}*$$

$$*\left(\alpha_{(i,j)}\left(t_{o(i,j)}-t_{(i,j)}\right)-\frac{t_{(i,j)}-t_{(i+1,j)}}{\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta y_{(i+1,j)}}{\lambda_{(i+1,j)}}}\right)+q_{V(i,j)}, \qquad (7.49)$$

$$c_{(i,j)}\rho_{(i,j)}\frac{\Delta t_{(i,j)}}{\Delta\tau}=\frac{1}{2\Delta x_{(i,j)}}\left(\frac{t_{(i,j-1)}-t_{(i,j)}}{\frac{\Delta x_{(i,j-1)}}{\lambda_{(i,j-1)}}+\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\frac{t_{(i,j)}-t_{(i,j+1)}}{\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta x_{(i,j+1)}}{\lambda_{(i,j+1)}}}\right)+\frac{1}{\Delta y_{(i,j)}}*$$

$$*\left(\frac{t_{(i-1,j)}-t_{(i,j)}}{\frac{\Delta y_{(i-1,j)}}{\lambda_{(i-1,j)}}+\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\alpha_{(i,j)}\left(t_{(i,j)}-t_{o(i,j)}\right)\right)+q_{V(i,j)}.$$

Крім лінійних границь, на розрахунковій площині існують також кутові елементи, для яких характерною є одночасна дія граничних умов по двох координатних осях. Кутові елементи можна розділити на «зовнішні» та «внутрішні». Зовнішні елементи (тип 6, 7, 8, 9) дотикаються лише до граничних елементів розрахункової площини, рис.7.9. Їх тепловий режим можна описати рівняннями такого вигляду:

$$c_{(i,j)}\rho_{(i,j)}\frac{\Delta t_{(i,j)}}{\Delta\tau}=\frac{1}{\Delta x_{(i,j)}}\left(\alpha_{(i,j)}\left(t_{o(i,j)}-t_{(i,j)}\right)-\frac{t_{(i,j)}-t_{(i,j+1)}}{\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta x_{(i,j+1)}}{\lambda_{(i,j+1)}}}\right)+\frac{1}{\Delta y_{(i,j)}}*$$

$$*\left(\alpha_{(i,j)}\left(t_{o(i,j)}-t_{(i,j)}\right)-\frac{t_{(i,j)}-t_{(i+1,j)}}{\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta y_{(i+1,j)}}{\lambda_{(i+1,j)}}}\right)+q_{V(i,j)},$$

$$c_{(i,j)}\rho_{(i,j)}\frac{\Delta t_{(i,j)}}{\Delta\tau}=\frac{1}{\Delta x_{(i,j)}}\left(\frac{t_{(i,j-1)}-t_{(i,j)}}{\frac{\Delta x_{(i,j-1)}}{\lambda_{(i,j-1)}}+\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\alpha_{(i,j)}\left(t_{(i,j)}-t_{o(i,j)}\right)\right)+\frac{1}{\Delta y_{(i,j)}}*$$

$$*\left(\alpha_{(i,j)}\left(t_{o(i,j)}-t_{(i,j)}\right)-\frac{t_{(i,j)}-t_{(i+1,j)}}{\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta y_{(i+1,j)}}{\lambda_{(i+1,j)}}}\right)+q_{V(i,j)},$$

$$c_{(i,j)}\rho_{(i,j)}\frac{\Delta t_{(i,j)}}{\Delta\tau}=\frac{1}{\Delta x_{(i,j)}}\left(\alpha_{(i,j)}\left(t_{o(i,j)}-t_{(i,j)}\right)-\frac{t_{(i,j)}-t_{(i,j+1)}}{\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta x_{(i,j+1)}}{\lambda_{(i,j+1)}}}\right)+\frac{1}{\Delta y_{(i,j)}}*$$

$$*\left(\frac{t_{(i-1,j)}-t_{(i,j)}}{\frac{\Delta y_{(i-1,j)}}{\lambda_{(i-1,j)}}+\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\alpha_{(i,j)}\left(t_{(i,j)}-t_{o(i,j)}\right)\right)+q_{V(i,j)},\qquad(7.50)$$

$$c_{(i,j)}\rho_{(i,j)}\frac{\Delta t_{(i,j)}}{\Delta\tau}=\frac{1}{\Delta x_{(i,j)}}\left(\frac{t_{(i,j-1)}-t_{(i,j)}}{\frac{\Delta x_{(i,j-1)}}{\lambda_{(i,j-1)}}+\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\alpha_{(i,j)}\left(t_{(i,j)}-t_{o(i,j)}\right)\right)+\frac{1}{\Delta y_{(i,j)}}*$$

$$*\left(\frac{t_{(i,j)}-t_{(i+1,j)}}{\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta y_{(i+1,j)}}{\lambda_{(i+1,j)}}}-\alpha_{(i,j)}\left(t_{(i,j)}-t_{o(i,j)}\right)\right)+q_{V(i,j)}.$$

Для задавання будь-якої форми теплообмінної області необхідно врахувати внутрішні вузли. Таких вузлів буде теж чотири види (10, 11, 12, 13). Рівняння для опису теплообмінних процесів у таких вузлах мають вигляд:

$$c_{(i,j)}\rho_{(i,j)}\frac{\Delta t_{(i,j)}}{\Delta\tau}=\frac{1}{3\Delta x_{(i,j)}}\left(\frac{2\left(t_{(i,j-1)}-t_{(i,j)}\right)}{\frac{\Delta x_{(i,j-1)}}{\lambda_{(i,j-1)}}+\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\alpha_{(i,j)}\left(t_{(i,j)}-t_{o(i,j)}\right)-\frac{t_{(i,j)}-t_{(i,j+1)}}{\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta x_{(i,j+1)}}{\lambda_{(i,j+1)}}}\right)+\frac{1}{3\Delta y_{(i,j)}}*$$

$$*\left(\frac{2\left(t_{(i-1,j)}-t_{(i,j)}\right)}{\frac{\Delta y_{(i-1,j)}}{\lambda_{(i-1,j)}}+\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\alpha_{(i,j)}\left(t_{(i,j)}-t_{o(i,j)}\right)-\frac{t_{(i,j)}-t_{(i+1,j)}}{\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta y_{(i+1,j)}}{\lambda_{(i+1,j)}}}\right)+q_{V(i,j)},$$

$$c_{(i,j)}\rho_{(i,j)}\frac{\Delta t_{(i,j)}}{\Delta\tau}=\frac{1}{3\Delta x_{(i,j)}}\left(\frac{t_{(i,j-1)}-t_{(i,j)}}{\frac{\Delta x_{(i,j-1)}}{\lambda_{(i,j-1)}}+\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\alpha_{(i,j)}\left(t_{(i,j)}-t_{o(i,j)}\right)-\frac{2\left(t_{(i,j)}-t_{(i,j+1)}\right)}{\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta x_{(i,j+1)}}{\lambda_{(i,j+1)}}}\right)+\frac{1}{3\Delta y_{(i,j)}}*$$

$$*\left(\frac{2\left(t_{(i-1,j)}-t_{(i,j)}\right)}{\frac{\Delta y_{(i-1,j)}}{\lambda_{(i-1,j)}}+\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\alpha_{(i,j)}\left(t_{(i,j)}-t_{o(i,j)}\right)-\frac{t_{(i,j)}-t_{(i+1,j)}}{\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta y_{(i+1,j)}}{\lambda_{(i+1,j)}}}\right)+q_{V(i,j)}\quad,$$

$$c_{(i,j)}\rho_{(i,j)}\frac{\Delta t_{(i,j)}}{\Delta\tau}=\frac{1}{3\Delta x_{(i,j)}}\left(\frac{2\left(t_{(i,j-1)}-t_{(i,j)}\right)}{\frac{\Delta x_{(i,j-1)}}{\lambda_{(i,j-1)}}+\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\alpha_{(i,j)}\left(t_{(i,j)}-t_{o(i,j)}\right)-\frac{t_{(i,j)}-t_{(i,j+1)}}{\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta x_{(i,j+1)}}{\lambda_{(i,j+1)}}}\right)+\frac{1}{3\Delta y_{(i,j)}}*$$

$$*\left(\frac{t_{(i-1,j)}-t_{(i,j)}}{\frac{\Delta y_{(i-1,j)}}{\lambda_{(i-1,j)}}+\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\alpha_{(i,j)}\left(t_{(i,j)}-t_{o(i,j)}\right)-\frac{2\left(t_{(i,j)}-t_{(i+1,j)}\right)}{\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta y_{(i+1,j)}}{\lambda_{(i+1,j)}}}\right)+q_{V(i,j)}\quad,\qquad(7.51)$$

$$c_{(i,j)}\rho_{(i,j)}\frac{\Delta t_{(i,j)}}{\Delta\tau}=\frac{1}{3\Delta x_{(i,j)}}\left(\frac{t_{(i,j-1)}-t_{(i,j)}}{\frac{\Delta x_{(i,j-1)}}{\lambda_{(i,j-1)}}+\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\alpha_{(i,j)}\left(t_{(i,j)}-t_{o(i,j)}\right)-\frac{2\left(t_{(i,j)}-t_{(i,j+1)}\right)}{\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta x_{(i,j+1)}}{\lambda_{(i,j+1)}}}\right)+\frac{1}{3\Delta y_{(i,j)}}*$$

$$*\left(\frac{t_{(i-1,j)}-t_{(i,j)}}{\frac{\Delta y_{(i-1,j)}}{\lambda_{(i-1,j)}}+\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}}-\alpha_{(i,j)}\left(t_{(i,j)}-t_{o(i,j)}\right)-\frac{2\left(t_{(i,j)}-t_{(i+1,j)}\right)}{\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}+\frac{\Delta y_{(i+1,j)}}{\lambda_{(i+1,j)}}}\right)+q_{V(i,j)}\quad.$$

У разі дисоціації ГГ значення питомого об’ємного джерела можна отримати для кожного елемента за формулою (7.40). Якщо на поверхні відбувається танення плівки льоду, то інтенсивність об’ємних джерел можна знайти, використовуючи умову на границі $\frac{dt}{d\tau}=0$. У такому випадку

$$q_{V(i,j)} = \frac{-1}{\Delta x_{(i,j)}}\left(\alpha\left(t_o - t_{(i,j)}\right) - \frac{t_{(i,j)} - t_{(i,j+1)}}{\frac{\Delta x_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}} + \frac{\Delta x_{(i,j+1)}}{\lambda_{(i,j+1)}}}\right) + \frac{-1}{2\Delta y_{(i,j)}} *$$

$$* \left(\frac{t_{(i-1,j)} - t_{(i,j)}}{\frac{\Delta y_{(i-1,j)}}{\lambda_{(i-1,j)}} + \frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}}} - \frac{t_{(i,j)} - t_{(i+1,j)}}{\frac{\Delta y_{(i,j)}}{\lambda_{(i,j)}} + \frac{\Delta y_{(i+1,j)}}{\lambda_{(i+1,j)}}}\right) . \quad (7.52)$$

Переміщення границь фазового переходу відбувається стрибкоподібно від одного розрахункового вузла до іншого. Умовою такого стрибка є завершення фазового переходу в цьому вузлі (наприклад, маса льоду у вузлі досягла нуля).

Для збільшення часового кроку наведену систему рівнянь зручно розв’язувати за допомогою цифрового методу Рунге-Кутта 4-го порядку. Запропонована математична модель використана для створення комп’ютерної програми STEFAN3 мовою QBASIC (додаток Ж). Для перевірки її працездатності було виконано розрахунок розкладання прямокутного масиву газового гідрату пропану за таких вихідних даних: початкова температура гідрату -5 °С; його теплопровідність $\lambda = 0{,}5$ (Вт/(м·°С)); густина $\rho = 899$ кг/м^3; коефіцієнт теплообміну на поверхні 4,0 Вт/(м^2·°С); теплота дисоціації 6640000 Дж/кг; масова теплоємність кристалогідрату 2200 Дж/(кг·°С). Температура зовнішнього повітря +11 °С. Координатний крок Δx=Δy=0.01 м, часовий крок 1 хв. Розміри масиву газогідрату в перерізі 18×11 см, довжина 1 метр. З усіх чотирьох сторін масив ГГ омивається повітрям.

На рис. 7.10 показано діаграму зміни температури у перерізі центральної частини масиву гідрату пропану протягом десяти годин. Розподіл температур у цій частині масиву в стаціонарному стані показано на графіку 7.11. Аналіз отриманих результатів показує їх відповідність результатам натурних спостережень, що доводить коректність роботи математичного моделювання та комп’ютерної програми.

За допомогою цієї ж комп'ютерної програми (STEFAN3) виконано моделювання процесів дисоціації у масиві гідрату метану. Розрахунки виконано за таких вихідних даних: початкова температура гідрату метану -10 °С; його теплопровідність $\lambda = 0{,}5$ (Вт/(м·°С)); густина $\rho = 913$ кг/м^3; коефіцієнт теплообміну на поверхні 8,7 Вт/(м^2·°С); теплота дисоціації гідрату метану 3060000 Дж/кг; масова теплоємність кристалогідрату 2250 Дж/(кг·°С). Температура зовнішнього повітря +18 ^{O}С. Координатний крок $\Delta x = \Delta y = 0{,}01$ м, часовий крок 1 хв. Розміри масиву газгідрату в перерізі 18×11 см, довжина 1 метр. З усіх чотирьох сторін гідрат метану омивається повітрям. Результати розрахунку наведено на рис. 7.12.

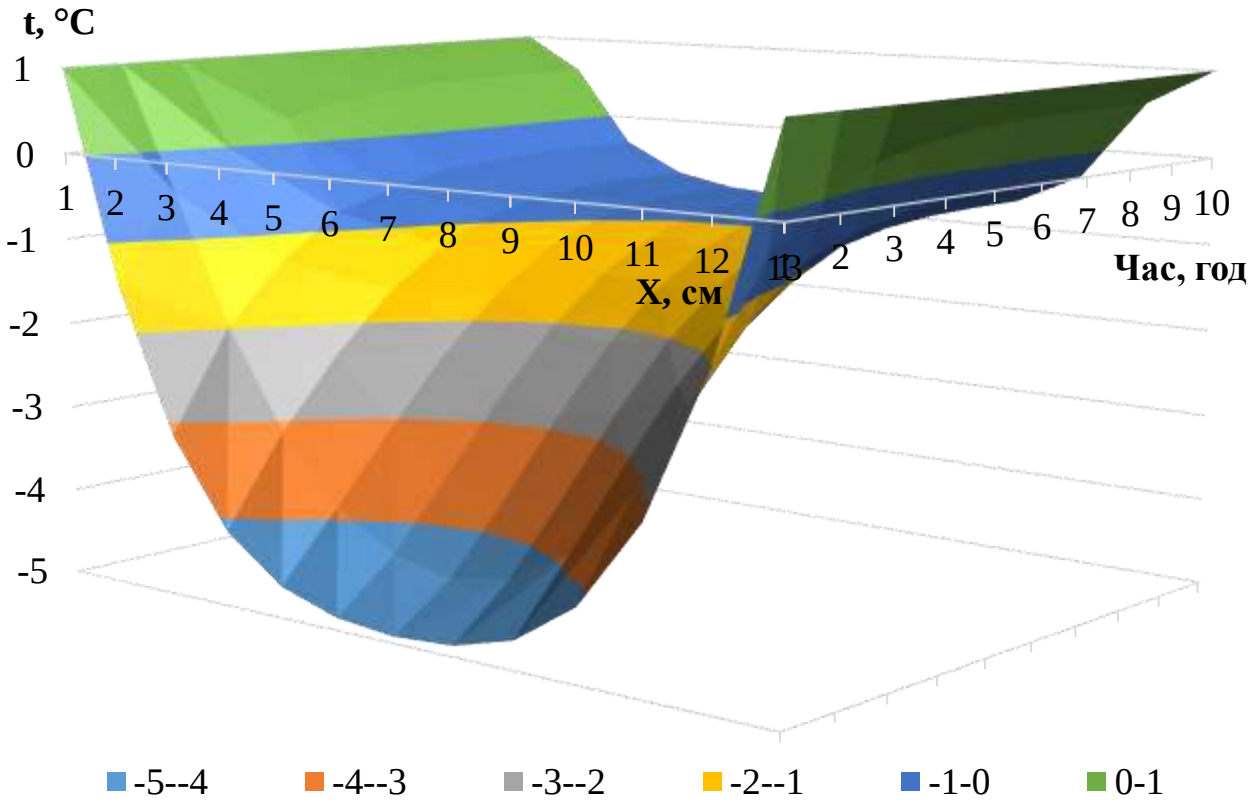


Рис. 7.10. Діаграма зміни температур (**t**) у перерізі центральної частини масиву гідрату пропану, що дисоціює

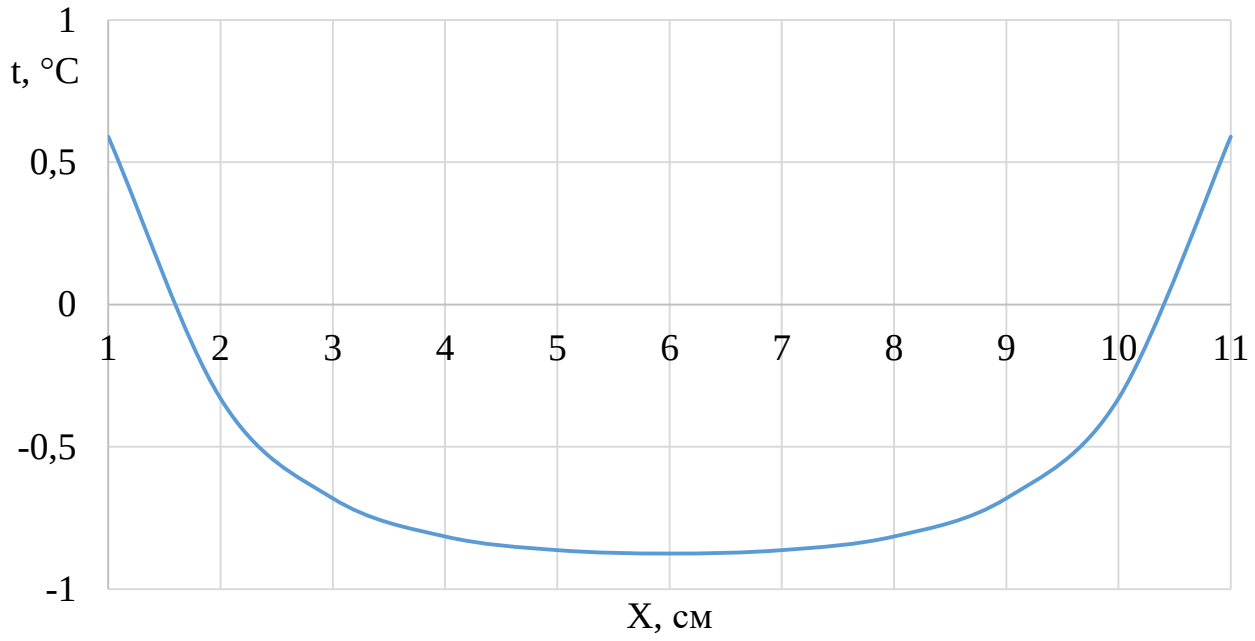


Рис. 7.11. Розподіл температур (t) у центральній частині дисоціюючого гідрату пропану

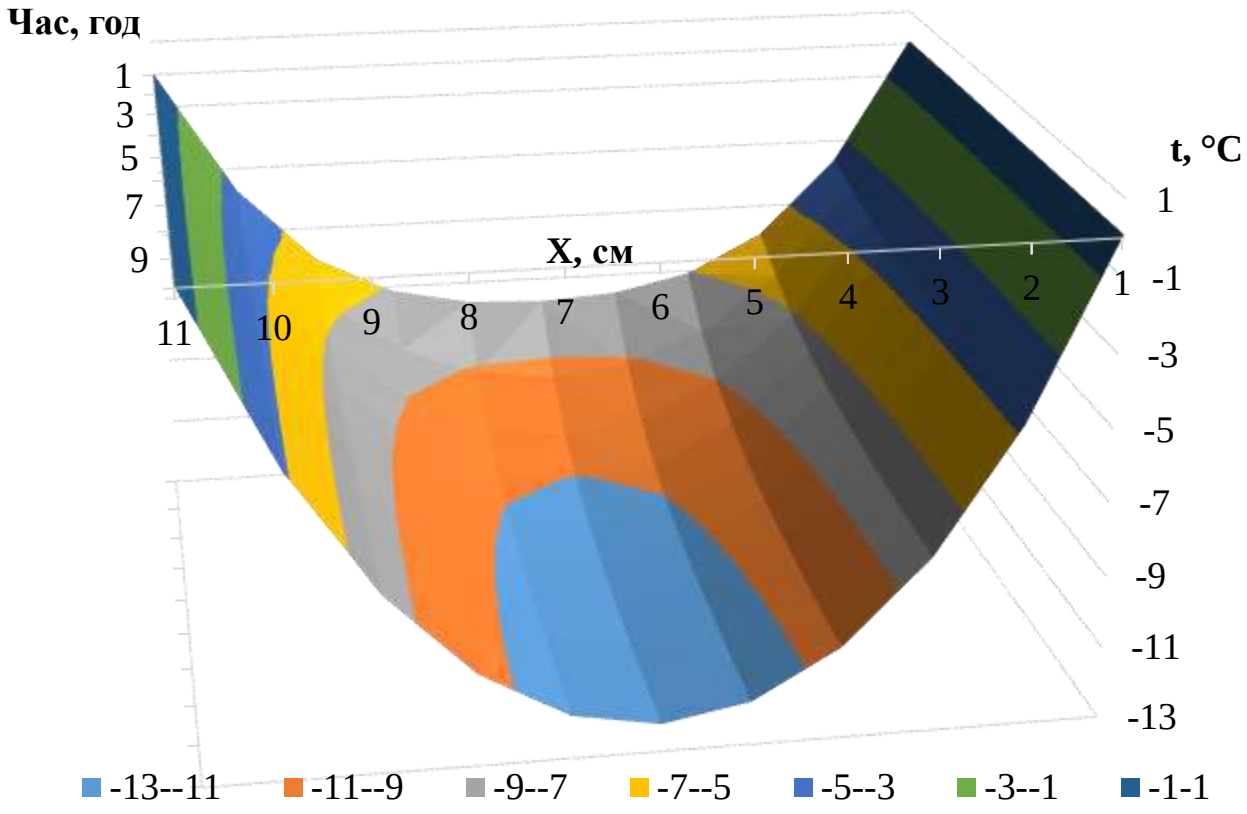


Рис. 7.12. Діаграма зміни температур (**t**) у перерізі центральної частини масиву гідрату метану, котрий дисоціює

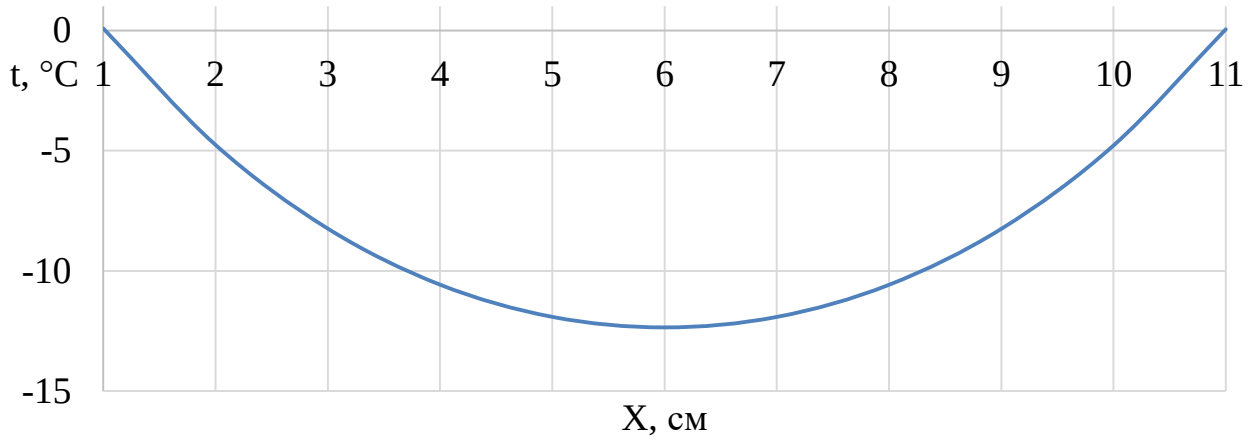


Рис. 7.13. Розподіл температур у центральній частині дисоціюючого гідрату метану

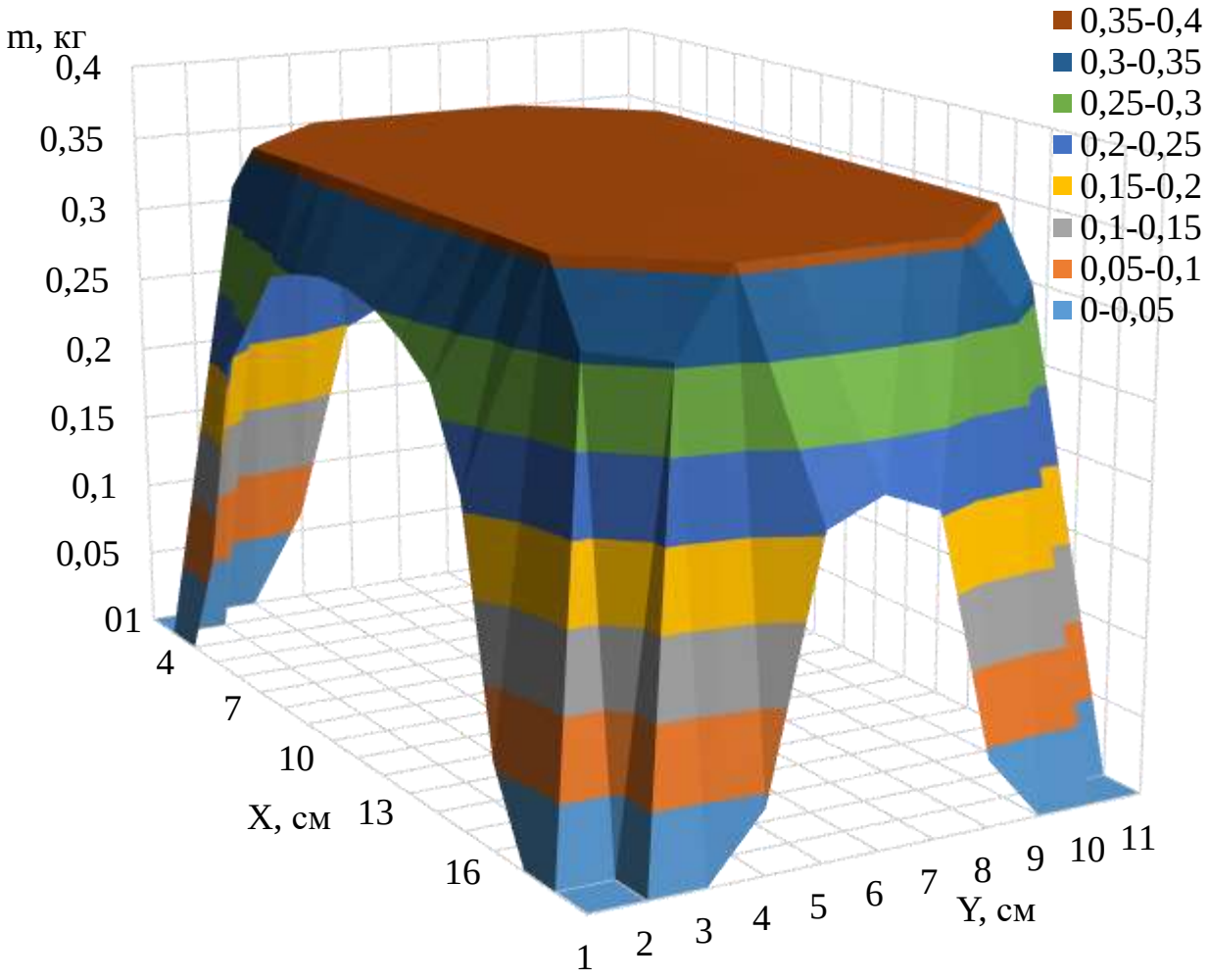


Рис. 7.14. Розподіл маси елементів (m) дисоціюючого масиву гідрату метану після 15 годин дисоціації

Аналіз отриманих даних показує, що танення масиву газогідрату заданої форми, масою 5,6 кг завершується за 2,5 доби. Передусім гідрат «оплавляється» по кутах, унаслідок чого набуває овальної форми. Тому для кращого зберігання масив ГГ не повинен мати гострих кутів, що виступають.

Таким чином, розроблена математична модель нестаціонарних перехідних процесів масиву гідрату дозволяє розрахувати режим дисоціації газових гідратів. Установлено, що головною причиною самоконсервації ГГ є дія внутрішніх джерел холоду в його масиві, які виникають унаслідок часткового розкладу гідрату. Також виявлено, що тонкий шар льоду на поверхні дисоціюючого ГГ є наслідком ефекту самоконсервації, а не причиною, як вважають окремі дослідники.

7.5. Розрахунок зберігання гідратів у гідратосховищах

Для зберігання гідратів можуть застосовуватися гідратосховища, в яких гідрат зберігають при атмосферному тиску. Гідрат повинен зберігатися в умовах самоконсервації. Основною огороджувальною конструкцією таких сховищ є герметичне шатро, котре повинне мати теплоізоляційні властивості. Для визначення конструктивних та техніко-економічних характеристик таких сховищ необхідно виконати їх теплотехнічні розрахунки.

З умови збереження гідрату в температурному режимі самоконсервації мінімальний необхідний опір теплопередачі огороджувальних конструкцій гідратосховища можна визначити за формулою

$$R_{OK}^{H} = \frac{t_{3P} - t_0}{\lambda k \left(t_0 - t_\infty \right)}, \tag{7.53}$$

де t_{3P} – зовнішня розрахункова температура повітря, °С; t_0 – температура на поверхні газогідратного блока в умовах самоконсервації, °С.

У якості зовнішньої розрахункової температури (t_{3P}) варто прийняти максимальну температуру зовнішнього повітря за період зберігання газогідрату. Наприклад, для застосування газогідратних блоків для опалення такою

температурою буде температура початку опалювального періоду (+8 °С). Температуру на поверхні газогідратного блока в умовах самоконсервації можна прийняти -1÷-2 °С (табл.7.1).

Теплоізоляційні властивості шатра гідратосховища забезпечуються не лише газовим прошарком, але й опором теплопередачі всіх конструктивних елементів шатра. Загальний опір теплопередачі всієї огороджувальної конструкції визначається за формулою

$$R_{\Sigma} = \frac{1}{\alpha_3} + R_i + R_{\Gamma}, \tag{7.54}$$

де $\alpha_з$ – коефіцієнт теплообміну біля зовнішньої поверхні шатра, Вт/(м^2·°С); R_i – опір теплопередачі теплоізоляційного шару (м^2·°С)/Вт; R_{Γ} – опір теплопередачі газового прошарку, (м^2·°С)/Вт.

Згідно з відомостями, викладеними в роботі [7.21], коефіцієнт теплообміну на зовнішній поверхні шатра можна прийняти 23 Вт/(м^2·°С). Опір теплопередачі газового прошарку між ГГ і внутрішньою поверхнею шатра можна визначити за формулою

$$R_{\Gamma} = \frac{1}{0,5\alpha_K + \alpha_{\Pi}}, \tag{7.55}$$

де α_K – коефіцієнт конвективного теплообміну, Вт/(м^2·°С); α_{Π} – коефіцієнт променевого теплообміну, Вт/(м^2·°С).

Аналіз умов конвективного теплообміну в газовому прошарку гідратосховища показує, що ділянка ламінарного режиму порівняно мала, її висота приблизно 10÷15 см. Тому в газовому прошарку шатра великого сховища буде спостерігатися турбулентний режим. Для турбулентного режиму циркуляції газу у вертикальному прошарку між гідратом і куполом можна застосувати критеріальне рівняння вільної конвекції біля вертикальної пластини [7.21]

$$Nu_x = 0,135\left(Gr_x \cdot \mathrm{Pr}\right)^{1/3}. \tag{7.56}$$

Підстановка у рівняння 7.56 теплофізичних характеристик метану при НУ дозволяє визначити середній коефіцієнт конвективного теплообміну за формулою

$$\bar{\alpha}_K = 2,07\sqrt[3]{t_{\Gamma} - t_0}. \tag{7.57}$$

Коефіцієнт променевого теплообміну між внутрішньою поверхнею шатра та ГГ розраховується за формулою [7.21]

$$\alpha_{\text{П}} = C_0 \varepsilon_{1-2} \varphi_{1-2} b_{1-2}, \qquad (7.58)$$

де C_0 – коефіцієнт випромінення абсолютно чорного тіла, Вт/(м²·К⁴); $\varepsilon_{1\text{-}2}$ – приведений коефіцієнт випромінення; $\varphi_{1\text{-}2}$ – коефіцієнт опромінення; $b_{1\text{-}2}$ – температурний коефіцієнт.

Приклад розрахунку зберігання гідрату метану в **перехідний та холодний періоди року**. Температура зовнішнього повітря +8 °С, температура на поверхні гідратного блока -2 °С, температура углибині гідрату -33 °С. Теплопровідність гідрату метану 0,5 Вт/(м·°С), k=11,2 м$^{-1}$. Коефіцієнт теплообміну біля зовнішньої поверхні конструкції шатра становить 23 Вт/(м^2·°С).

Згідно з формулою (7.53) мінімальний необхідний опір теплопередачі для дотримання режиму самоконсервації гідрату метану, (м^2·°С)/Вт,

$$R_{OK}^{H} = \frac{8-(-2)}{0,5 \cdot 11,2\big((-2)-(-33)\big)} = 0,058.$$

Визначимо коефіцієнт променевого теплообміну між поверхнею газогідратного блока та внутрішньою поверхнею шатра. Для паралельних площин $\varphi_{1\text{-}2}$=1, середнє значення температурного коефіцієнта в інтервалі температур -1÷+5 °С становить $b_{1\text{-}2}$=0,84. Для зменшення променевої складової теплового потоку плівка шатра має зовнішній і внутрішній шари покриття з алюмінієвим напиленням (або алюмінієвою фольгою), яка в умовах тривалої експлуатації має ε_1=0,10. Для гідрату прийнято значення коефіцієнта випромінення таке, як і для снігу, ε_2=0,95. З урахуванням цих значень

$$\varepsilon_{1-2} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_1}+\frac{1}{\varepsilon_2}-1} = \frac{1}{\frac{1}{0,10}+\frac{1}{0,95}-1} \approx 0,10.$$

Після підстановки всіх величин у рівняння (7.58) отримаємо

$$\alpha_{\text{П}} = 5,67 \cdot 0,10 \cdot 1 \cdot 0,84 = 0,48.$$

Опір теплопередачі газового прошарку, (м^2·°С)/Вт,

$$R_{\Gamma} = \frac{1}{1,035\sqrt[3]{t_{\Gamma} - t_0} + 0,48}.$$

Якщо замінити температуру газу на температуру внутрішнього шару шатра, (м^2·°С)/Вт,

$$R_{\Gamma} = \frac{1}{0,48 + 0,821\sqrt[3]{t_1 - t_0}}.$$

Для зручності розрахунку різницю температур t_1–t_0 можна виразити через t_3–t_0, отримаємо

$$R_{\Gamma} = \frac{1}{0,48 + 0,821\sqrt[3]{(t_3 - t_0)\dfrac{R_{\Gamma}}{R_{\Sigma}}}}.$$

У першому наближенні опір газового прошарку, (м^2·°С)/Вт,

$$R_{\Gamma} = \frac{1}{0,48 + 0,821\sqrt[3]{8 - (-2)}} = 0,445$$

Без додаткового ізолювального шару загальний опір теплопередачі шатра становить

$$R_{\Sigma} = \frac{1}{\alpha_3} + R_{\Gamma} = \frac{1}{23} + 0,445 = 0,488.$$

Робимо перше уточнення $R_{\Gamma} = \dfrac{1}{0,48 + 0,821\sqrt[3]{10\dfrac{0,445}{0,488}}} = 0,456$ і

$$R_{\Sigma} = \frac{1}{\alpha_3} + R_{\Gamma} = \frac{1}{23} + 0,456 = 0,499.$$

Робимо друге уточнення $R_{\Gamma} = \dfrac{1}{0,48 + 0,821\sqrt[3]{10\dfrac{0,456}{0,499}}} = 0,455$ та

$R_{\Sigma} = \dfrac{1}{\alpha_3} + R_{\Gamma} = \dfrac{1}{23} + 0,455 = 0,498$ – далі можемо не уточнювати.

Висновок. Таким чином, опір теплопередачі плівки шатра перевищує мінімально необхідний, умова існування режиму самоконсервації дотримується. У холодний період для теплової ізоляції сховища вистачає одного шару плівки, вкритої напиленням з алюмінію.

Теплий період. У деяких випадках газогідрат може зберігатися і в теплий період. Як приклад виконаємо розрахунок для температури зовнішнього повітря у липні для м. Полтава. Середня температура у липні +20,6 °С. Максимальна добова амплітуда коливань температури зовнішнього повітря 17,8 °С. Розрахункова температура зовнішнього повітря, °С,

$$t_{3P} = t_{3CP} + 0,5A_t = 20,6 + 0,5 \cdot 17,8 = 29,5 .$$

Розрахункове значення опору теплопередачі конструкції шатра, (м^2·°С)/Вт,

$$R_{OK}^{H} = \frac{t_{3P} - t_0}{\lambda k \left(t_0 - t_\infty \right)} = \frac{29,5 + 2}{0,5 \cdot 11,2 \left(-2 + 33 \right)} = \frac{31,5}{173,6} = 0,181 .$$

Уточнюємо $R_\Gamma = \dfrac{1}{0,48 + 0,821\sqrt[3]{(29.5 + 2)}} = 0,325$ і

$$R_\Sigma = \frac{1}{\alpha_3} + R_\Gamma = \frac{1}{23} + 0,325 = 0,368 .$$

Уточнюємо $R_\Gamma = \dfrac{1}{0,48 + 0,821\sqrt[3]{(29.5 + 2)\dfrac{0,325}{0,368}}} = 0,337$ та

$$R_\Sigma = \frac{1}{\alpha_3} + R_\Gamma = \frac{1}{23} + 0,337 = 0,380$$ – далі можемо не уточнювати.

Оскільки отриманий опір теплопередачі перевищує мінімально необхідний, то теплотехнічні характеристики шатра задовільняють умову самоконсервації.

Висновок. У теплий період для теплової ізоляції сховища вистачає одного шару плівки, вкритої з двох сторін напиленням з алюмінію. Проте, незважаючи на перебування ГГ у режимі самоконсервації, виділення газу з його поверхні в холодний і теплий періоди року будуть істотно різнитися.

Виділення газу в процесі зберігання ГГ

Незважаючи на дотримання умови самоконсервації, важливо також знати, яка кількість газу буде виділена газогідратним масивом в умовах тривалого зберігання. Оскільки в умовах самоконсервації розміри масиву ГГ практично не змінюються, то будемо вважати, що вся підведена теплота використовується на

дисоціацію ГГ з виділенням газу. У цьому випадку питомі витрати газу можна визначити за формулою, м^3/(с·м^2),

$$g = \frac{K_g}{\rho}\frac{dm_g}{d\tau}, \tag{7.59}$$

де dm_g – питома маса дисоціюючого газогідрату, кг/м^2.

Оскільки вся підведена до ГГ теплота використовується на його дисоціацію, запишемо рівняння теплового балансу поверхневого шару, м^3/с,

$$G = g \cdot F = \frac{K_g F}{\rho R_\Sigma r_g}\left(t_3 - t_\infty\right), \tag{7.60}$$

де F – площа поверхні сховища гідрату, м^2.

Загальний опір теплопередачі

$$R_\Sigma = \frac{1}{\alpha_3} + R_i + R_\Gamma + R_g, \tag{7.61}$$

де R_g – опір теплопередачі приповерхневого шару гідрату, (м^2·°С)/Вт. Термічний опір теплоізоляційного шару визначимо за відомою формулою

$$R_i = \frac{\delta_i}{\lambda_i}. \tag{7.62}$$

Для x=0 можна записати

$$-\lambda\frac{dt}{dx} = \frac{t_0 - t_\infty}{R_g}. \tag{7.63}$$

Звідси після підстановки рівняння (7.6) за умови x=0 отримаємо

$$\lambda k\left(t_0 - t_\infty\right) = \frac{t_0 - t_\infty}{R_g}. \tag{7.64}$$

Таким чином, опір теплопередачі приповерхневого шару ГГ, (м^2·°С)/Вт

$$R_g = \frac{1}{\lambda k}. \tag{7.65}$$

З урахуванням усіх складових загальний опір теплопередачі

$$R_\Sigma = \frac{1}{\alpha_3} + \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{0,5\alpha_К + \alpha_П} + \frac{1}{\lambda k}. \tag{7.66}$$

Інтеграл теплонадходжень за часом поділений на теплоту дисоціації дозволяє визначити швидкість розкладання гідрату залежно від підведеного теплового потоку до його поверхні, м^3,

$$L_{\Gamma} = \frac{K_g F}{\rho r_g} \int_0^{Z_{\text{ОП}}} \frac{(t_3 - t_\infty)}{R_\Sigma} d\tau \approx \frac{K_g \cdot F\left(t_{cp} - t_\infty\right)}{\rho r_g R_\Sigma} * 3600 * 24 * Z_{\text{ОП}} \ , \qquad (7.67)$$

де t_{cp} – середня температура зовнішнього повітря для опалювального періоду, °С.

Приклад розрахунку дисоціації гідрату метану в умовах самоконсервації в опалювальний період. Питома масова теплота дисоціації гідрату метану становить r_m=3,06·10^6 Дж/кг, а його густина ρ=913 кг/м^3[7.22], об'ємний газовміст K_g=160 м^3/м^3. Як теплоізоляційний шар будемо застосовувати утеплювач на основі зшитого пінополіетилену з теплопровідністю λ_i = 0,038 Вт/(м·°С). Середня температура опалювального періоду для м. Полтава становить t_{cp}=-0,8 °С, тривалість опалювального періоду 178 діб [23]. Сховище являє собою півсферичне шатро радіусом 3 м.

За відомої променевої складової (0,48 Вт/(м^2·°С)) уточнюємо опір теплопередачі газового прошарку, (м^2·°С)/Вт,

$$R_{\Gamma} = \frac{1}{0,48 + 0,821\sqrt[3]{-0.8 - (-33)}} = 0,323 \quad \text{і}$$

$$R_\Sigma = \frac{1}{\alpha_3} + \frac{\delta_i}{\lambda_i} + R_{\Gamma} + \frac{1}{\lambda k} = \frac{1}{23} + \frac{0}{0,038} + 0,323 + \frac{1}{0,5 \cdot 11,2} = 0,544 .$$

$$R_{\Gamma} = \frac{1}{0,48 + 0,821\sqrt[3]{(-0.8 - (-33))\dfrac{0,323}{0,544}}} = 0,374 ,$$

$$R_\Sigma = \frac{1}{23} + \frac{0}{0,038} + 0,374 + \frac{1}{0,5 \cdot 11,2} = 0,595 \quad \text{– далі можемо не уточнювати.}$$

Площа півсфери шатра $F = 2\pi R^2 = 2 \cdot 3,14 \cdot 3^2 = 56,5$ м^2.

Виділення газу внаслідок дисоціації

$$L_{\Gamma} = \frac{K_g \cdot F\left(t_{cp} - t_\infty\right)}{\rho r_g R_\Sigma} \cdot 3600 \cdot 24 \cdot Z_{\text{ОП}} = \frac{160 \cdot 56,5\left(-0,8 - (-33)\right)}{913 \cdot 3,06 \cdot 10^6 \cdot 0,595} 86400 \cdot 178 = 2689 \text{ м}^3.$$

Початковий обсяг газу в сховищі

$$L_0 = K_g \cdot V = 160 \cdot \frac{2}{3}\pi 3^3 = 9047 \ \text{м}^3 .$$

Таким чином, виділення газу при зберіганні гідрату в умовах самоконсервації під шатром без утеплювального шару складають 2689/9047*100 %=29,7 %. Для

зменшення виділення газу внаслідок дисоціації необхідно збільшувати товщину утеплювального шару шатра, рис. 7.15.

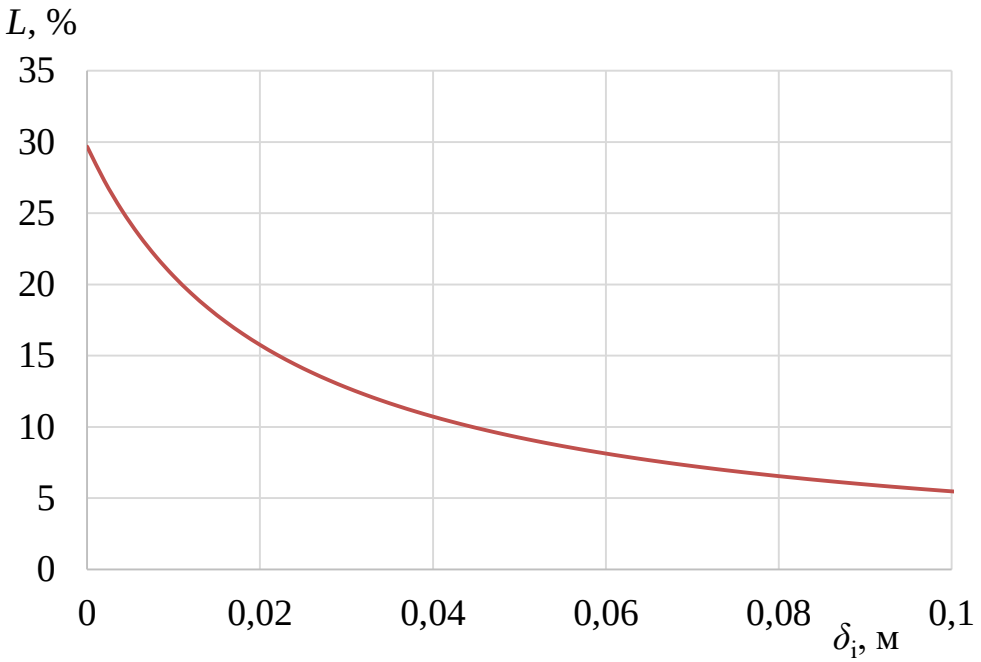


Рис. 7.15 Втрати газу при зберіганні гідрату протягом опалювального періоду у сховищі радіусом 3 м для м. Полтава залежно від товщини теплової ізоляції шатра

Таким чином, результати розрахунку показують можливість застосування ГГ сховищ для кліматичних умов центральної України. Використовуючи запропоновану методику розрахунку і застосовуючи метод приведених витрат можна визначити оптимальну товщину теплової ізоляції шатра гідратосховища.

7.6. Висновки до розділу 7

1. Проведено експериментальні дослідження теплового режиму газогідратного масиву. Установлено експоненційний характер розподілу температур углибині дисоціюючого газогідрату. Наведено результати експериментальних досліджень температурного режиму гідрату пропану, який дисоціює.

2. Розроблено математичну модель теплових процесів газогідратного блока в умовах: самоконсервації, танення льодяної кірки та інтенсивної дисоціації. Порівняння з експериментальними даними показало добру збіжність. Розроблено математичну модель для розрахунку розкладання газових гідратів у нерівноважних умовах. Запропоновано критерій дисоціації (K_D) для опису подібності нелінійних температурних полів у твердому тілі в умовах стаціонарного конвективного теплообміну з навколишнім середовищем.

3. Досліджено процеси самоконсервації газогідратів. Визначено, що причиною явища самоконсервації є зниження температури внутрішніх шарів газогідратного блока за рахунок його часткової дисоціації. Установлено залежності, які визначають умови виникнення явища самоконсервації. Виявлено залежності для визначення витрат газу, що утворюється вглибині дисоціюючого гідратного блока. Установлено вплив концентрації ГГ на його температурний режим при зберіганні.

4. Розроблено двовимірну математичну модель дисоціації газогідратного блока довільної форми, а також математичну модель для розрахунку розкладання газових гідратів у нерівноважних умовах. Усі теплофізичні коефіцієнти можуть задаватися як функції координат, температури чи різниці температур. Крім того, її особливістю є можливість розбиття конструкції на бажану кількість шарів, змінна густина сітки та відсутність жорсткого зв’язку координатного та часового кроків.

5. Наукова новизна запропонованої методики розрахунку полягає в урахуванні температурного режиму гідрату при розрахунку опору теплопередачі теплоізоляційного покриття гідратосховища. Практичне значення результатів досліджень полягає у визначенні кількісного взаємозв’язку швидкості дисоціації гідрату, кліматичних даних і теплозахисних властивостей покриття. Перспективами подальших наукових розробок у цьому напрямі є оптимізація конструктивних рішень для огороджувальних конструкцій гідратосховищ.

6. У роботах [7.1, 7.13, 7.18, 7.19] автором наведено результати експериментальних досліджень та математичного моделювання нестаціонарних

теплообмінних та фазовоперехідних процесів, які відбуваються при дисоціації газових гідратів. Розкрито теплофізичну основу самоконсервації газових гідратів та наведено приклади застосування розробленої теорії для розрахунку гідратосховищ.

У роботі [7.7] розроблено комплексну математичну модель перехідних теплових процесів з внутрішніми джерелами та стоками теплоти в матеріалі зі змінними теплофізичними характеристиками, яка лягла в основу математичного моделювання осцилюючої газової бульбашки.

У роботі [7.20] розглянуто принципи розрахунку теплопередачі в умовах фазовоперехідних процесів на прикладі акумулятора теплоти, які застосовано в математичному моделюванні дисоціації газових гідратів.

У роботах [7.17, 7.5] автором була розроблена математична модель розрахунку нестаціонарних режимів теплопровідної стінки з об’ємними джерелами теплоти і застосовано метод розрахунку систем диференційних рівнянь Рунге-Кутта 4-го порядку, який використано при розробці комп’ютерної програми для розрахунку дисоціації газових гідратів. Також випробувано метод розрахунку щілястих матеріалів, який застосовано для розробки методики розрахунку барботажного апарату для гідратоутворення з щілястою насадкою.

В [7.15, 7.16] автором була розроблена та перевірена на експериментальних даних математична модель теплопровідної стінки зі змінними теплофізичним характеристикими. В роботі [9] виконано порівняння результатів математичного розрахунку фазовоперехідних процесів з експериментальними даними. Результати цих досліджень застосовані автором для математичного моделювання дисоціації газового гідрату.

В [7.14] автором розроблена математична модель теплопровідної стінки зі змінними теплофізичними характеристиками і об’ємними джерелами та стоками теплоти, яку застосовано в моделюванні дисоціації газогідрату під дією надвисокочастотного випромінення.

В роботі [7.6] проведена оптимізація часових та координатних кроків для цифрового розрахунку рівняння теплопровідності, яка використана для прискорення розрахунків запропонованих автором математичних моделей.

Роботи [7.2, 7.3] присвячено аналізу можливості застосування аналітичних рішень рівняння теплопровідності Фур'є для стінок з різними теплофізичними характеристиками, які застосовано для прискорення розрахунку комп'ютерних програм при математичному моделюванні.

Список використаних джерел до розділу 7

7.1. Kutnyi B.A. Termotechnical characteristics determination of enclosing structures for hydrates storage / B.A. Kutnyi // International Journal of Engineering & Technology. – 2018. – №7 – P. 510–515.

7.2. Кутний Б.А. Нестаціонарний тепловий режим огороджуючи конструкцій із повітряним прошарком// Збірник наукових праць (галузеве машинобудування, будівництво) / Полт. держ. техн. ун-т ім. Юрія Кондратюка. – Полтава, 2001. – Вип.7. – С. 107–110.

7.3. Кутный Б.А. Нестационарный тепловой режим многослойных ограждающих конструкций// Науковий вісник будівництва / Харківський державний технічний університет будівництва та архітектури. – Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2001. – Вип.12. – С. 65–70.

7.4. Лысак А. Решение уравнения теплопроводности для некоторых задач стройиндустрии. [Solution of the heat equation for some problems of the construction industry.] // Томский политехнический университет. Ползуновский альманах – 2011. – №1. – С. 41 – 46.

7.5. Кутний Б.А. Нестаціонарний тепловий режим щілястих матеріалів з урахуванням повітропроникнення // Збірник наукових праць. Серія Галузеве машинобудування, будівництво / Полт. нац. техн. ун-т ім. Юрія Кондратюка. – Полтава; ПолтНТУ, 2009. – Вип. 24. – С. 201–207.

7.6. Кутний Б.А. Аналіз особливостей розрахунку нестаціонарних теплових режимів огороджувальних конструкцій // Збірник наукових праць. Серія Галузеве

машинобудування, будівництво / Полт. нац. техн. ун-т ім. Юрія Кондратюка. – Полтава; ПолтНТУ, 2008. – Вип. 21. – С.106–111.

7.7. Kutny B. Optimization of centralized heat supply of buildings in conditions of program supply of heat / B.Kutny // The special aspects energy and resource saving / B.Kutny. – Oradea: Oradea University Press, 2015. – P. 123–163.

7.8. Кутний Б.А. Економія енергоресурсів при програмному відпуску теплоти / Б.А. Кутний, А.О. Борисюк // Східно-Європейський журнал передових технологій – 2013. – №3/8(63). – С. 18 – 20.

7.9. Кутний Б.А. Визначення швидкості танення снігу на покрівлі / Б.А. Кутний, І.В. Молька // Сучасне промислове та цивільне будівництво. – ДонНАБА, 2009. – Т. 5, №4. – С. 173–178.

7.10. Разложение гидратов различных газов при температурах ниже 273 К / В.А. Истомин, А.Н. Нестеров, Е.М. Чувилин, В.Г. Квон, А.М. Решетников // Газохимия. – 2008. – №3 (2). – С. 30 – 44.

7.11. Тарко Ю.Б. Перспективи газогидратної технології на ринку морських перевезень природного газу / Ю.Б. Тарко, Л.О. Педченко, М.М. Педченко // Техніка і технології. Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2012. – № 2(43). – С. 49–55.

7.12. Пат. № 68780, Україна, МРК 6 C10L 3/10, C07C9/00, F25J 1/00, F17C11/00. Спосіб виробництва гідратів попутного нафтового газу з метою їх транспортування і зберігання / Педченко Л.О., Педченко М.М.; заявник і власник патенту Педченко М.М. – № 201111388; заяв. 26. 09. 2011; опубл. 10. 04. 2012; Бюл. № 7, 2012. – 6 с.

7.13. Kutnyi B. Thermophysical-based effect of gas hydrates self-preservation / B. Kutnyi, A. Pavlenko, H. Koshlak // Rocznik Ochrona Srodowiska. 2020. – Vol. 22, №1. – P.11–23. (ISSN 1506-218X).

7.14. Кутний Б.А. Математична модель теплопровідної стінки зі змінними теплофізичними характеристиками/ Б.А. Кутний, О.Б. Борщ // Комунальне господарство міст: Науково-техн. зб. – Х: ХНАМГ, 2011. – Вип. 97. – С. 149–155.

7.15. Борщ О.Б. Розрахунок нестаціонарного теплового режиму огороджувальних конструкцій печі для випалювання цегли/ О.Б. Борщ, Б.А. Кутний // Науковий

вісник будівництва/ Харківський державний технічний університет будівництва та архітектури. – Харків ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2011. – Вип.64. – С. 287–292.

7.16. Кутний Б.А. Застосування математичної моделі теплопровідної стінки зі змінними теплофізичними характеристиками/ Б.А. Кутний, Б.М. Федяй //Збірник наукових праць. Серія Галузеве машинобудування, будівництво / Полт. нац. техн. ун-т ім. Юрія Кондратюка. – Полтава: ПолтНТУ, 2011. – Вип. 24. – С. 201–207.

7.17. Кутний Б.А. Математична модель тепловологісного режиму стінки зі змінними теплофізичними характеристиками / Б.А. Кутний, А.О. Борисюк // Збірник наукових праць. Серія Галузеве машинобудування, будівництво / Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка. – Полтава: ПолтНТУ, 2013. – Вип. 1 (36). – С. 248–254.

7.18. Kutniy B.A. Mathematical model decomposition of gas hydrates // Collection of scientific articles «Energy, energi saving and rational nature use». – Radom Poland. – 2015. – №2. – P. 98–105.

7.19. Kutniy B.A. Calculation of non-stationary thermal modes two-dimensional elements / Collection of scientific articles «Energy, energi saving and rational nature use». – Radom Poland. – 2015. – №1(4). – P. 93–100.

7.20. Kutniy B.A. Calculation of phace change heat accumulator in complex of energy efficient ventilation system/ B.A. Kutniy, B.R. Novakh // Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Academic journal. Series: Industrial Machine Building, Civil Engineering. – 2019. – Вип. 1 (52). – P.191–196.

7.21. Малявина Е. Г. Теплопотери здания: Справочное пособие. [Heat loss of the building. Reference manual.]. – Москва: ABOK-PRESS, 2007. – 265 с. http://www.intec-nn.ru/File/17_sp_teplopoteri_zdania.PDF

7.22. Запорожец Е.П. Расчет параметров образовиния и диссоциации гидратов газообразных углеводородов/ Е.П. Запорожец, Н.А. Шостак // Химическая кинетика и катализ. Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, № 4. – С. 638–643.

7.23. ДСТУ–Н Б В.1.1-27:2010 Будівельна кліматологія Національний стандарт України – К.: Мінрегіонбуд України, 2011. – 123 с.

РОЗДІЛ 8.
ДИСОЦІАЦІЯ ГІДРАТУ ПІД ВПЛИВОМ ОБ'ЄМНИХ ДЖЕРЕЛ ТЕПЛОТИ

Одномодовий режим передачі електромагнітних хвиль у металевому хвилепроводі широко застосовується в радіотехніці. Він дозволяє уникнути «биття», небажаного зсуву фази коливань та локальних зон з різким збільшенням напруженості електромагнітного поля. Ряд авторів які застосували НВЧ ЕМ випромінення для плавлення газогідратних та парафінових пробок також скористалися одномодовими ЕМ коливаннями в трубопроводах, які є практично аналогами хвилепроводів. Проте для руйнування ГГ пробок проблемні питання багатомодових хвилепроводів не мають суттевого значення, що відкриває можливість їх активного застосування для інтенсифікації тепло- і масообмінних процесів дисоціації газогідрату.

8.1. Розповсюдження електромагнітних хвиль у хвилеводі круглого перерізу

У загальному випадку в трубопроводі круглого перетину можуть розповсюджуватися електромагнітні хвилі лише двох типів: електричні E_{mn}, у яких $E_z \neq 0$, а $H_z = 0$, та магнітні H_{mn}, у котрих компоненти $E_z = 0$, $H_z \neq 0$. Зі збільшенням діаметра трубопроводу збільшується кількість різних видів електромагнітних хвиль (мод), які можуть у ньому розповсюджуватися [8.1]. Найбільш часто дослідниками розглядаються моди типу H_{11}, E_{01}, H_{01}. Умовою розповсюдження електромагнітних хвиль типу H_{mn} та E_{mn} у трубопроводі круглого перерізу є вираз

$$\lambda < \lambda_{KP}^{mn}, \tag{8.1}$$

де $\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\varepsilon\mu}}$ – довжина плоскої однорідної хвилі в необмеженому просторі, заповненому тим же діелектриком, що і хвилевід; ε, μ – відносні діелектрична й

магнітна проникності діелектрика, який заповнює трубопровід; λ_0 – довжина хвилі у вакуумі ($\lambda_0 = \frac{c}{f}$); c – швидкість світла; f – частота генератора; λ_{KP}^{mn} – критичні довжини хвиль для типів H_{mn} та E_{mn}.

Для визначення типу хвиль необхідно встановити їхні критичні довжини:

$$\lambda_{KP}^{E} = \frac{2\pi R}{\xi_{mn}} \text{ і} \qquad \lambda_{KP}^{H} = \frac{2\pi R}{\eta_{mn}}, \tag{8.2}$$

де ξ_{mn}-й корінь функції Бесселя m-го порядку; η_{mn}-й корінь першої похідної функції Бесселя m-го порядку; R – радіус трубопроводу. Значення декількох перших коренів ξ_{mn} та η_{mn} наведено в таблицях 8.1 і 8.2 [8.2].

Таблиця 8.1

Корні ξ_{mn} функції Бесселя m – го порядку

m	0	1	2
n=1	2,405	3,832	5,135
n=2	5,520	7,016	8,417

Таблиця 8.2

Корні η_{mn} першої похідної функції Бесселя m – го порядку

m	0	1	2
n=1	3,832	1,841	3,054
n=2	7,016	5,335	6,705

Якщо розглядати розповсюдження електромагнітних хвиль у циліндричній системі координат (r, φ, z), електромагнітне поле хвилі типу H_{mn} має такі компоненти [8.3]:

$$\dot{H}_z = H_0^{mn} \cdot J_m\left(\frac{\eta_{mn}}{R} r\right) \cos(m\varphi) \cdot \ell^{-j\alpha^{mn} z},$$

$$\dot{H}_r = -H_0^{mn} \cdot j \frac{\alpha^{mn}}{\eta_{mn}/R} \cdot J_m' \left(\frac{\eta_{mn}}{R} r \right) \cos(m\varphi) \cdot \ell^{-j\alpha^{mn} z},$$

$$\dot{H}_\varphi = H_0^{mn} \cdot j \frac{\alpha^{mn}}{\left(\eta_{mn}/R\right)^2} \cdot \frac{m}{r} \cdot J_m \left(\frac{\eta_{mn}}{R} r \right) \sin(m\varphi) \cdot \ell^{-j\alpha^{mn} z}, \qquad (8.3)$$

$$\dot{E}_z = 0,$$

$$\dot{E}_r = Z_H^{mn} \cdot \dot{H}_\varphi,$$

$$\dot{E}_\varphi = -Z_H^{mn} \cdot \dot{H}_r.$$

Електромагнітне поле хвилі типу E_{mn} має такі компоненти:

$$\dot{E}_z = E_0^{mn} \cdot J_m \left(\frac{\xi_{mn}}{R} r \right) \cos(m\varphi) \cdot \ell^{-j\alpha^{mn} z},$$

$$\dot{E}_r = -E_0^{mn} \cdot j \frac{\alpha^{mn}}{\xi_{mn}/R} \cdot J_{mn}' \left(\frac{\xi_{mn}}{R} r \right) \cos(m\varphi) \cdot \ell^{-j\alpha^{mn} z},$$

$$\dot{E}_\varphi = E_0^{mn} \cdot j \frac{\alpha^{mn}}{\left(\xi_{mn}/R\right)^2} \cdot \frac{m}{r} \cdot J_{mn} \left(\frac{\xi_{mn}}{R} r \right) \sin(m\varphi) \cdot \ell^{-j\alpha^{mn} z}, \qquad (8.4)$$

$$\dot{H}_z = 0,$$

$$\dot{H}_r = -\frac{\dot{E}_\varphi}{Z_E^{mn}},$$

$$\dot{H}_\varphi = \frac{\dot{E}_r}{Z_E^{mn}},$$

де $\dot{E}_{(z,\,r,\,\varphi)}$ – комплексні складові вектора напруженості електричного поля, В/м; $\dot{H}_{(z,\,r,\,\varphi)}$ – комплексні складові вектора напруженості магнітного поля, А/м; E_0 – максимальна напруженість електричного поля, В/м; H_0 – максимальна напруженість магнітного поля, А/м; J_m – функції Бесселя m-го порядку; $'$ – знак похідної; j – уявна одиниця ($j = \sqrt{-1}$); R – радіус хвилеводу (трубопроводу), м; α – коефіцієнт затухання потужності електромагнітного (ЕМ) поля вздовж осі хвилеводу (z), м$^{-1}$; Z_H – характеристичний опір хвилеводу для хвиль типу H_{mn}, Ом; Z_E – характеристичний опір хвилеводу для хвиль типу E_{mn}, Ом.

Максимальна напруженість електричного поля у хвилеводі пов’язана з амплітудою H_0 виразом

$$E_0 = -\frac{240 \cdot \pi \cdot R}{\lambda \cdot \sqrt{\varepsilon}} H_0 . \tag{8.5}$$

Постійну H_0 можна визначити з початкових умов, наприклад за відомою початковою потужністю, яка передається по хвилеводу.

Характеристичний опір хвилеводу визначається за формулою, Ом,

$$Z_H^{mn} = \frac{Z_C}{\sqrt{1-\left(\frac{\lambda}{\lambda_{KP}^{mn}}\right)^2}}, \; Z_E^{mn} = Z_C \sqrt{1-\left(\frac{\lambda}{\lambda_{KP}^{mn}}\right)^2}, \tag{8.6}$$

де Z_C – хвильовий опір діелектрика, що заповнює трубопровід, Ом.

Хвильовий опір діелектрика, котрий заповнює трубопровід, Ом,

$$Z_C = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \quad \text{або} \quad Z_C = 120\pi\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}, \tag{8.7}$$

де μ_0 – магнітна постійна діелектричного матеріалу, який заповнює трубопровід/ магнітна проникність вакууму, Гн/м; ε_0 – діелектрична проникність вакууму, Ф/м. Для вакууму μ_0=1,2566371·10^{-6} Гн/м, а діелектрична проникність ε_0 =8,8541878176·10^{-12} Ф/м. Відносні значення магнітної (μ) та діелектричної (ε) проникності деяких речовин для НВЧ ЕМ хвиль у частотному діапазоні 2–3 ГГц наведено в табл. 8.3.

Таблиця 8.3

Відносні значення магнітної та діелектричної проникності деяких речовин

Речовини	μ	ε
Гази	≈1	≈1
Вода	≈1	88
Лід	≈1	3,2
Газогідрат	≈1	3,75

Основним типом хвилі у хвилеводі круглого перерізу є хвиля типу H_{11}. Ці хвилі мають найменшу критичну частоту. Складова хвилі $E_z = 0$. Значення інших складових хвиль типу H_{11} у безкінечному хвилеводі описуються формулами:

$$H_z = H_0^{11} \cdot J_1\left(\frac{\eta_{11}}{R} r\right)\cos(\varphi) \cdot \ell^{-j\alpha_{11}z},$$

$$H_r = -H_0^{11} \cdot j\frac{\alpha_{11}}{\eta_{11}/R} \cdot J_1'\left(\frac{\eta_{11}}{R} r\right)\cos(\varphi) \cdot \ell^{-j\alpha_{11}z},$$

$$H_\varphi = H_0^{11} \cdot j\frac{\alpha_{11}}{(\eta_{11}/R)^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot J_1\left(\frac{\eta_{11}}{R} r\right)\sin(\varphi) \cdot \ell^{-j\alpha_{11}z}, \qquad (8.8)$$

$$E_r = H_0^{11} \cdot j\frac{\omega\mu_0}{(\eta_{11}/R)^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot J_1\left(\frac{\eta_{11}}{R} r\right)\sin(\varphi) \cdot \ell^{-j\alpha_{11}z},$$

$$E_\varphi = H_0^{11} \cdot j\frac{\omega\mu_0}{\eta_{11}/R} \cdot J_1'\left(\frac{\eta_{11}}{R} r\right)\cos(\varphi) \cdot \ell^{-j\alpha_{11}z},$$

де ω – циклічна частота ЕМ поля ($\omega=2\pi f$), рад/с; H_0 – амплітуда напруженості магнітної складової поля; z – координата розташування розрахункового перерізу відносно джерела ЕМ випромінення; η_{11} =1,841 – значення кореня функції Бесселя; r – координатна відстань від центра хвилеводу (r=0) до його краю (r=R); φ – кут розташування розрахункової точки (φ=0-2π).

Електромагнітне поле хвиль H_{11} має дві складові електричного поля E_r та E_φ. Саме вони і визначають розподіл теплових джерел у трубопроводі, оскільки інтенсивність теплових джерел пропорційна сумі квадратів напруженості електричних складових ЕМ поля. Неоднорідності хвилеводу призводять до повороту площини поляризації хвиль H_{11}.

Наступний найближчий до H_{11} тип хвиль – E_{01}. Складові E_φ =0 та H_r =0. Значення інших компонентів хвилі знаходять за формулами:

$$E_z = E_0^{01} \cdot J_0\left(\frac{\xi_{01}}{R} r\right)\ell^{-j\alpha_{01}z},$$

$$E_r = -E_0^{01} \cdot j \frac{\alpha_{01} R}{\xi_{01}} J_1 \left(\frac{\xi_{01}}{R} r \right) \ell^{-j\alpha_{01} z}, \qquad (8.9)$$

$$H_\varphi = -E_0^{01} j \frac{\alpha_{01} R}{Z_E^{01} \xi_{01}} J_1 \left(\frac{\xi_{01}}{R} r \right) \ell^{-j\alpha_{01} z}.$$

Електромагнітне поле хвиль E_{01} також має дві складові електричного поля: E_r та E_z. Ця хвиля симетрична відносно осі хвилеводу (трубопроводу).

При збільшенні діаметра трубопроводу з'являється мода H_{01}. У хвиль цього типу циліндричні складові напруженості електромагнітного поля E_r=H_φ=0. Залишаються такі компоненти поля:

$$E_\varphi = H_0^{01} j \frac{\omega \mu_0 R}{\eta_{01}} J_0' \left(\frac{\eta_{01}}{R} r \right) \ell^{-j\alpha_{01} z},$$

$$H_r = -H_0^{01} j \frac{\alpha_{01} R}{\eta_{01}} J_1' \left(\frac{\eta_{01}}{R} r \right) \ell^{-j\alpha_{01} z}, \qquad (8.10)$$

$$H_z = H_0^{01} J_0 \left(\frac{\eta_{01}}{R} r \right) \ell^{-j\alpha_{01} z}.$$

Для хвилі H_{01} розподіл теплових джерел визначається складовою E_φ. Ця хвиля має найменші втрати по довжині пустого трубопроводу, приблизно 1–2 Дб/км. Це пов'язано з тим, що поверхневий струм має лише поперечні складові, оскільки збуджується поздовжньою складовою вектора H_Z.

Загальний коефіцієнт затухання електромагнітних хвиль у хвилеводі дорівнює сумі коефіцієнтів затухання в металічній стінці хвилеводу та в діелектрику (газ, газогідрат), який заповнює трубопровід. Загальний коефіцієнт затухання потужності ЕМ хвиль уздовж осі хвилеводу (z) визначається за формулою

$$\alpha = \alpha_{TP} + \alpha_g \ , \qquad (8.11)$$

де α_{TP} – коефіцієнт затухання у трубопроводі; α_g – те ж у гідраті.

Коефіцієнти затухання, зумовлені втратами в металевих стінках круглого хвилеводу, розраховуються таким чином, м$^{-1}$:

– для хвиль типу H_{mn}

$$\alpha_{TP} = \frac{Rs}{Z_C \cdot R\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{KP}^{mn}}\right)^2}}\left[\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{KP}^{mn}}\right)^2 + \frac{m^2}{\eta_{mn}^2 - m^2}\right] \qquad (8.12)$$

– для хвиль типу E_{mn}

$$\alpha_{TP} = \frac{Rs}{Z_C \cdot R\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{KP}^{mn}}\right)^2}}, \qquad (8.13)$$

де R_S – активний поверхневий опір металу трубопроводу, Ом.

Значення активного поверхневого опору металу (R_S) знаходять за формулою

$$Rs = \sqrt{\frac{\pi f \mu_a}{\sigma}} = \sqrt{\frac{\pi f \mu\mu_0}{\sigma}} = \sqrt{\frac{\omega\mu_a}{2\sigma}}, \qquad (8.14)$$

де f – частота, Гц; μ_a – абсолютна магнітна проникність трубопроводу, Гн/м; σ – питома електропровідність сталевого трубопроводу, $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$,

Коефіцієнт затухання хвиль типу **H_{11}** у металевому трубопроводі визначають за формулою, $м^{-1}$,

$$\alpha_{TP} = \frac{0,0913}{R\sqrt{\sigma\lambda_0\left[1-\left(\frac{\lambda_0}{3,41R}\right)^2\right]}}\left[\left(\frac{\lambda_0}{3,41R}\right)^2 + 0,418\right]. \qquad (8.15)$$

Коефіцієнт затухання хвиль типу **E_{01}** у металевому трубопроводі за обчислюють формулою, $м^{-1}$,

$$\alpha_{TP} = \frac{0,0913}{R\sqrt{\sigma\lambda_0\left[1-\left(\frac{\lambda_0}{2,61R}\right)^2\right]}}. \qquad (8.16)$$

Коефіцієнт затухання хвиль типу **H_{01}** у металевому трубопроводі визначають за формулою, $м^{-1}$,

$$\alpha_{TP} = \frac{0,0913}{R\sqrt{\sigma\lambda_0\left[1-\left(\frac{\lambda_0}{1,64R}\right)^2\right]}}\left(\frac{\lambda_0}{1,64R}\right)^2. \qquad (8.17)$$

Для гідрату коефіцієнт затухання обчислюється за формулою

$$\alpha_g = \frac{\pi}{\lambda_0} tg\delta \frac{Z_B}{Z_C}, \qquad (8.18)$$

де Z_B – характеристичний опір хвилеводу, Ом:

$Z_B = Z_E^{mn}$ – для хвиль типу E_{mn}; $Z_B = Z_H^{mn}$ – для хвиль типу H_{mn};

$$Z_E^{mn} = Z_C\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{KP}^{mn}}\right)^2}, \quad Z_H^{mn} = \frac{Z_C}{\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{KP}^{mn}}\right)^2}}. \qquad (8.19)$$

З урахуванням формули (8.19) коефіцієнти затухання ЕМ-випромінення у гідраті:

– для хвиль типу E_{mn}

$$\alpha_g = \frac{\pi}{\lambda_0} tg\delta \sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{KP}^{mn}}\right)^2}; \qquad (8.20)$$

– для хвиль типу H_{mn}

$$\alpha_g = \frac{\pi}{\lambda_0} tg\delta \frac{1}{\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{KP}^{mn}}\right)^2}}. \qquad (8.21)$$

Коефіцієнт затухання у гідраті для хвилі $\mathbf{H_{11}}$

$$\alpha_g = \frac{\pi tg\delta}{\lambda_0\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{3,41R}\right)^2}}. \qquad (8.22)$$

Коефіцієнт затухання у гідраті для хвилі $\mathbf{E_{01}}$

$$\alpha_g = \frac{\pi tg\delta}{\lambda_0}\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{2,61R}\right)^2}. \qquad (8.23)$$

Коефіцієнт затухання у гідраті для хвилі **H_{01}**

$$\alpha_g = \frac{\pi tg\delta}{\lambda_0\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{1,64R}\right)^2}}. \qquad (8.24)$$

Потужність ЕМ-хвиль

Плоска хвиля переносить енергію у напрямку розповсюдження. У багатомодовому режимі кожний з видів хвиль переносить свою частку енергії. Густину потужності випромінення гармонічних хвиль характеризують комплексним вектором Пойнтінга

$$\vec{P} = \left[\vec{\dot{E}}\vec{\dot{H}}\right]. \qquad (8.25)$$

Дійсна частина цього вектора рівна середньому за період потоку потужності випромінення

$$P_{CP} = \frac{1}{2}\mathrm{Re}\left[\vec{\dot{E}}\vec{\dot{H}}\right]. \qquad (8.26)$$

Часто P_{CP} можна виразити лише через напруженість електричного чи магнітного поля

$$P_{CP} = \frac{\left|\dot{E}\right|^2}{2}\mathrm{Re}\left[\frac{1}{Z_C}\right]l_z = \frac{\left|\dot{H}\right|^2}{2}\mathrm{Re}\left[Z_C\right]l_z, \qquad (8.26^*)$$

де l_z – орта повздовжнього напрямку.

Потужність, яка переноситься ЕМ-хвилями будь-якого типу у хвилепроводі розраховується інтегруванням дійсної (поздовжньої) складової вектора густини потока енергії ЕМП (Пойнтінга) по поперечному перерізу хвилепроводу [8.1], Вт,

$$P_{CP} = \frac{1}{2}\int_{S_\perp}\mathrm{Re}\left[\vec{\dot{E}}_\perp, \vec{\dot{H}}_\perp\right]\vec{ds}, \qquad (8.27)$$

де $E_\perp$, $H_\perp$ – поперечні до осі z компоненти електромагнітної хвилі.

Потужність, що переноситься хвилею **H_{11}**, розраховується за формулою [8.4]

$$P_{CP} = \frac{\pi R^2 E_0^2}{4,28 Z_C} \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{3,41R} \right)^2} \text{, Вт (E [В/м], λ [м], R [м])} \qquad (8.28)$$

або

$$P_{CP} = \frac{\pi R^2 E_0^2}{1,58} \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{3,41R} \right)^2} \text{, кВт (E [кВ/м], λ [м], R [м]).}$$

Потужність, яка переноситься хвилею **E_{01}**, кВт,

$$P_{CP} = \frac{\pi R^2 E_0^2}{2,79} \frac{2,61R}{\lambda_0} \sqrt{\left(\frac{2,61R}{\lambda_0} \right)^2 - 1} \text{ .} \qquad (8.29)$$

Потужність, котра переноситься хвилею **H_{01}**, розраховується за формулою, кВт,

$$P_{CP} = \frac{\pi R^2 E_0^2}{1,57} \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{1,64R} \right)^2} \text{ .} \qquad (8.30)$$

Високочастотні електромагнітні хвилі, які розповсюджуються вздовж лінії передачі, втрачають свою потужність за рахунок втрат у металевій стінці труби та в діелектрику (гідраті), що заповнює внутрішній простір. У циліндричній системі координат густина розподілу джерел теплоти визначається виразом [8.5–8.7], Вт/м^3,

$$q = -\frac{1}{2} \mathrm{Re} \frac{\partial}{\partial z} \left(\dot{E}_r \cdot \dot{H}_\phi \right), \qquad (8.31)$$

де z – просторова координата вздовж осі трубопроводу, м; $\dot{E}_r$ – радіальна складова напруженості електричного поля, В/м; $\dot{H}_\phi$ – азимутальна складова магнітного поля, А/м.

Як видно з виразу (8.31), густина джерел теплоти, створених у середовищі, яка взаємодіє з ЕМП, є також функцією напруженості електричного поля. Розподіл напруженості ЕМП залежить перш за все від геометрії системи та

пристрою, в котрих ЕМП створюється (вільний простір, коаксіальна система, хвилевід і резонатор).

У загальному випадку сталевий газопровід можна розглядати як хвилевід круглого поперечного перерізу, для якого складові напруженості електромагнітного поля визначаються з розв'язків рівнянь Максвела за формулами:

$$\dot{E}_{0r} = \frac{\dot{D}}{r}\ell^{-j\dot{\Gamma}z}, \tag{8.32}$$

$$\dot{H}_{0\phi} = \frac{\dot{E}_{0r}}{\dot{Z}_C} = \frac{\dot{D}}{\dot{Z}_C r}\ell^{-j\dot{\Gamma}z}, \tag{8.33}$$

де $\dot{D}$ – комплексна амплітуда електромагнітної хвилі; $\dot{Z}_C$ – хвильовий опір діелектрика, що заповнює простір трубопроводу, Ом; j – уявна одиниця; $\dot{\Gamma}$ – постійна розповсюдження електромагнітних хвиль, м$^{-1}$; r – просторова координата, м.

Постійна розповсюдження ЕМ-хвиль, м$^{-1}$,

$$\dot{\Gamma} = \beta - j\alpha, \tag{8.34}$$

де β – хвильове число, м$^{-1}$; α – коефіцієнт затухання електромагнітних хвиль, м$^{-1}$.

Хвильовий опір можна визначити за формулою

$$\dot{Z}_C = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0\varepsilon'}}\left(1 + 0.5\,jtg\delta\right), \tag{8.35}$$

де ε_0, μ_0 – діелектрична і магнітна проникність вакууму, Ф/м, Гн/м; ε' – відносна діелектрична проникність діелектрика, який заповнює простір трубопроводу; $tg\delta$ – тангенс кута діелектричних втрат.

Підставляючи у формулу (8.31) замість $\dot{E}_{0r}$ та $\dot{H}_{0\phi}$ їх вирази з рівнянь (8.32) і (8.33), отримаємо

$$q = \frac{\alpha\left|\dot{D}\right|^2}{r^2 Z_C}\ell^{-2\alpha z}. \tag{8.36}$$

Для знаходження невідомої величини $\dot{D}$ маємо співвідношення

$$\left|\dot{D}\right|^2 = \frac{2r^2 Z_c P_0}{\pi R^2}. \tag{8.37}$$

Ураховуючи формулу (8.37), одержимо вираз для визначення потужності локальних джерел теплоти

$$q = \frac{2\alpha P_0}{\pi R^2}\ell^{-2\alpha z}. \tag{8.38}$$

У середовищі з втратами густина потоку потужності плоскої електромагнітної хвилі зменшується при розповсюдженні за експоненційним законом

$$P_{(z)} = P_0 \ell^{-2\alpha z}. \tag{8.39}$$

Виникнення внутрішніх джерел теплоти в такому діелектрикові при взаємодії з НВЧ ЕМП і, як наслідок, зміна температури й тиску дозволяють створити метод розкладання газових гідратів з застосуванням енергії НВЧ ЕМП.

Багатомодові хвилеводи

Розподіл електричного і магнітного полів хвилі у будь-якому поперечному перерізі хвилеводу при z=const є незмінним. Відбувається лише зміна амплітуди і фази за законом [8.8]

$$E_j(r,\varphi,z) = A_j E_j(r,\varphi)\ell^{-i\alpha_j z}, \tag{8.40}$$

де A_j – амплітуда хвилі j-го типу. Векторна функція $E_j(r,\varphi)$ описує розподіл електричного поля у поперечному перерізі металевих хвилеводів.

Розповсюдження електромагнітних хвиль у хвилеводі підлягає принципу суперпозиції. Інтерференція полів декількох типів хвиль призводить до нерівномірного розподілу амплітуд результуючого поля. Унаслідок цього у різних частинах трубопроводу спостерігаються «биття», які переміщуються вздовж хвилеводу з різними груповими та фазовими швидкостями. Зважаючи на тривалий час дисоціації ГГ (більше однієї години), нерівномірним розподілом джерел теплоти по перерізу трубопроводу можемо нехтувати. У цьому випадку

головним фактором впливу на ГГ є експоненційний характер затухання кожного виду хвилі

$$P_{(z)}^{mn} = P_0^{mn} \ell^{-2\alpha^{mn} z}. \tag{8.41}$$

Для розрахунку багатомодового режиму необхідно визначити початкову потужність кожної моди

$$P_0^{mn} = P_0 \frac{P^{mn}}{\sum_{i=1}^{\psi} P^{mn}} = P_0 k_i, \tag{8.42}$$

де ψ – загальна кількість мод ЕМ-хвиль в цьому трубопроводі; P^{mn} – потужність ЕМ-хвилі окремої моди при заданому постійному значенні E=1, кВ/см; k_i – коефіцієнт потужності і-ї моди.

Таким чином, знаючи розподіл потужностей між модами, можна на будь-якій відстані визначити загальну потужність ЕМ-хвиль

$$P_{(Z)} = \sum_{i=1}^{\psi} P_0^{mn} \ell^{-2\alpha^{mn} z} = P_0 \sum_{i=1}^{\psi} k_i \ell^{-2\alpha^{mn} z}. \tag{8.43}$$

8.2. Експериментальне дослідження дисоціації гідрату при дії НВЧ випромінення

Для проведення досліджень дисоціації ГГ під дією НВЧ-випромінення застосовано експериментальну установку [8.9], схему якої показано на рис. 8.1. Загальний вигляд експериментальної установки зображено на рис. 8.2. Характеристику використаних вимірювальних приладів наведено в табл. 8.4.

Для дослідження танення льоду, снігу та розкладу гідрату при атмосферному тиску в пластикову ємність об’ємом 1 літр засипали досліджувану речовину і вмикали НВЧ-випромінювач, рис. 8.3.

Робота лабораторної установки для дисоціації ГГ за допомогою НВЧ-випромінення відбувається таким чином. Гідрат пропану зберігається в герметичній сталевій ємності в морозильній камері при температурі -10÷-15 ºС. Необхідна для досліду частина гідрату пропану насипається в прозору

пластикову ємність, зважується і закривається кришкою. Пластикову ємність з газогідратом поміщають у лабораторну установку і НВЧ-випромінювач вмикають на заданий проміжок часу. Через кожні 5 секунд прозору ємність виймають і перевіряють стан гідрату, за допомогою контактного термометра та електронних ваг вимірюють температуру і кількість води, яка утворилася. Якщо гідрат не розклався, то пластикову ємність знову встановлюють у лабораторну установку і задають новий час опромінення ЕМП. Цю процедуру повторюють, доки не дисоціює весь гідрат.

Таблиця 8.4

Характеристика використаних вимірювальних приладів і пристроїв

Найменування приладу	Вимірювальний параметр	Одиниці вимірювання	Точність
Електронні ваги	маса	грам	0,01
Термометр	температура	° С	0,1
Вольтметр	напруга	V	5
Амперметр	сила струму	А	0,25

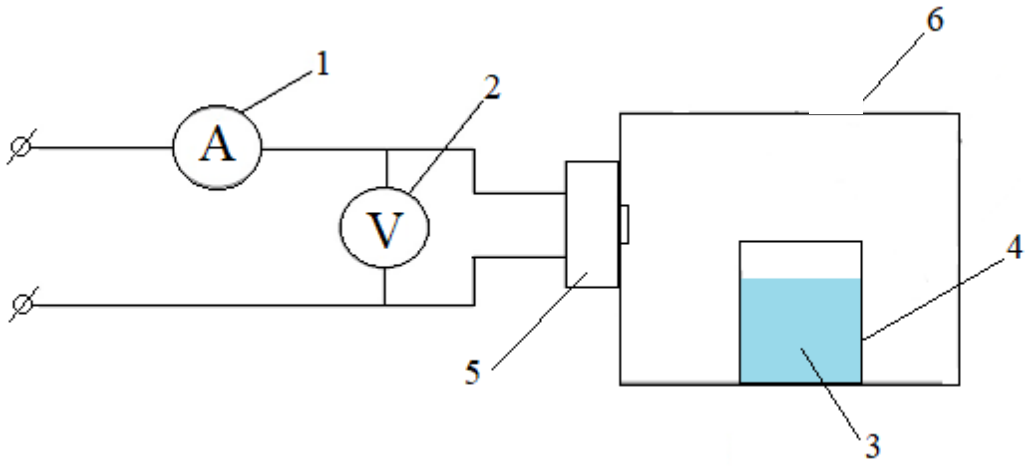


Рис. 8.1. Схема установки для дисоціації газогідрату методом НВЧ-випромінення:

1 – амперметр; 2 – вольтметр; 3 – газовий гідрат; 4 – прозора колба; 5 – НВЧ-випромінювач; 6 – захисний металевий корпус

Рис. 8.2. Загальний вигляд експериментальної установки

Рис. 8.3. Пластикова ємність для дослідження розкладу гідрату в лабораторній установці

Для обробки отриманих даних були застосовані такі залежності. Коефіцієнт корисної дії (ККД) установки визначається за формулою, %,

$$ККД=(Q_ф+Q_в)/N\cdot 100, \quad (8.44)$$

де $Q_ф$ – теплота фазових перетворень, Дж; $Q_в$ – теплота нагрівання води, Дж; N – кількість електроенергії, котра споживається НВЧ випромінювачем з мережі.

Кількість теплоти, яка використовується на здійснення фазових перетворень, Дж,

$$Q_ф=\Delta m\cdot r , \quad (8.45)$$

де Δm – маса речовини, що здійснила фазовий перехід, кг; r – теплота фазового переходу, Дж/кг.

У процесі дисоціації ГГ або танення льоду утворюється вода, котра нагрівається ВЧ ЕМ-випроміненням. Кількість теплоти, яка використовується на нагрівання води, Дж,

$$Q_в=M\cdot c\cdot(t_2-t_1)\ , \tag{8.46}$$

де M – маса води, кг; c=4187 – масова теплоємність води, Дж/(кг·°C); t_2 – кінцева температура, °C; t_1 – початкова температура, °C. Кількість енергії, що відбирається НВЧ випромінювачем з мережі змінної напруги, Дж,

$$N= U\cdot I\cdot\tau\ , \tag{8.47}$$

де U – напруга в мережі, В; I – струм, А; τ – час, с.

Середня питома потужність об’ємних джерел НВЧ енергії, Вт/м^3,

$$q_V=(Q_ф+Q_в)/\tau/V\ . \tag{8.48}$$

Об’єм речовини, на яку впливає НВЧ випромінення, м^3,

$$V=m/\rho\ , \tag{8.49}$$

де ρ – густина речовини, кг/м^3.

Для визначення потужності джерел теплоти та ККД НВЧ-нагрівання за допомогою ЕМП було проведено ряд дослідів: танення льоду, снігу та розкладання гідрату пропану.

За своїми теплофізичними властивостями лід подібний до гідрату. Тому було проведено серію досліджень, спрямовану на визначення ККД випромінювача й інтенсивності внутрішніх джерел для зразків льоду різного об’єму. Результати обробки даних для різних початкових мас льоду наведено на графіках рис. 8.4, 8.5. Середнє значення питомих об’ємних джерел за всією серією наведено на рис. 8.4. Середнє значення ККД випромінювача для всієї серії наведено на рис. 8.5.

Апроксимаційна формула для визначення інтенсивності внутрішніх об’ємних стоків теплоти, кВт/дм^3,

$$q_V=\frac{0{,}817}{V_Λ^{0{,}873}}, \tag{8.50}$$

де $V_Л$ – об’єм льоду, л.

Апроксимаційна формула для визначення ККД має такий вигляд, %:

$$\eta = \frac{70 V_Л^{0,8}}{0,05 + V_Л^{0,8}}. \quad (8.51)$$

Отримані результати показують, що у випадку танення льоду під впливом НВЧ-випромінення інтенсивність джерел теплоти є оберненою функцією до об’єму льоду. ККД НВЧ-установки зростає зі збільшенням маси льоду. При великому об’ємі льоду ККД установки може сягати 70 %.

Об’ємна густина гідрату часто подібна до густини снігу. Тому серія досліджень танення снігу в НВЧ випроміненні була проведена для з’ясування впливу газових прошарків у масиві матеріалу на інтенсивність внутрішніх джерел теплоти. Застосовувався сніг природного походження густиною 480–640 кг/м^3. Результати виконаних досліджень наведено на рис. 8.6, 8.7. Середня інтенсивність внутрішніх джерел для снігу з початковою масою від 0,3 до 1,0 кг показана на рис. 8.6.

Апроксимаційна формула для визначення інтенсивності внутрішніх об’ємних стоків теплоти, кВт/дм^3,

$$q_V = \frac{0,695}{V_s^{0,963}}, \quad (8.52)$$

де V_s – об’єм снігу, л.

Апроксимаційна формула для визначення ККД має такий вигляд, %,

$$\eta = \frac{64 V_s}{0,01 + V_s}. \quad (8.53)$$

Таким чином, у випадку танення снігу під впливом НВЧ-випромінення інтенсивність джерел теплоти є оберненою функцією до об’єму снігу. ККД випромінювача мало змінюється зі зміною об’єму снігу. Крім малих об’ємів (менше 0,3 л), його значення перебувають у межах 62–64 %.

Для дослідження дисоціації гідрату в умовах НВЧ-випромінення був використаний гідрат пропану. Досліди проводилися для різних об’ємів гідрату. Результати вимірювань для зразка газогідрату масою 90 г показано на рис. 8.8. та 8.9.

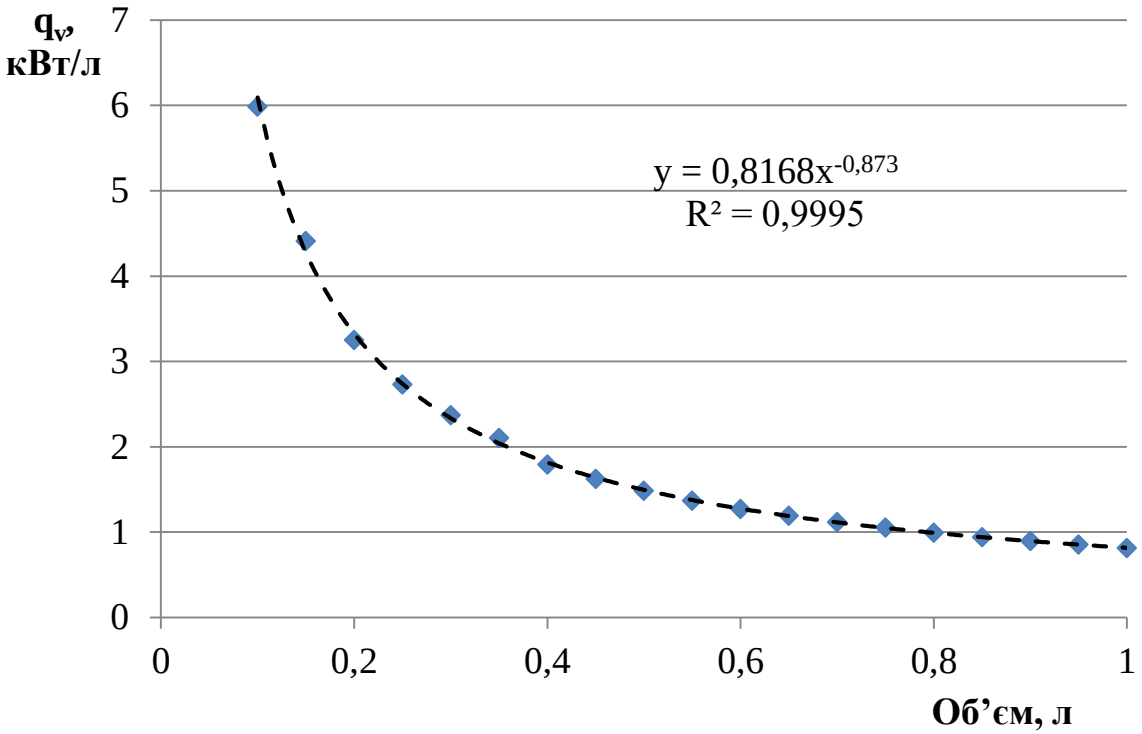


Рис. 8.4. Середня інтенсивність внутрішніх джерел у процесі танення льоду з початковою масою 135–850 г

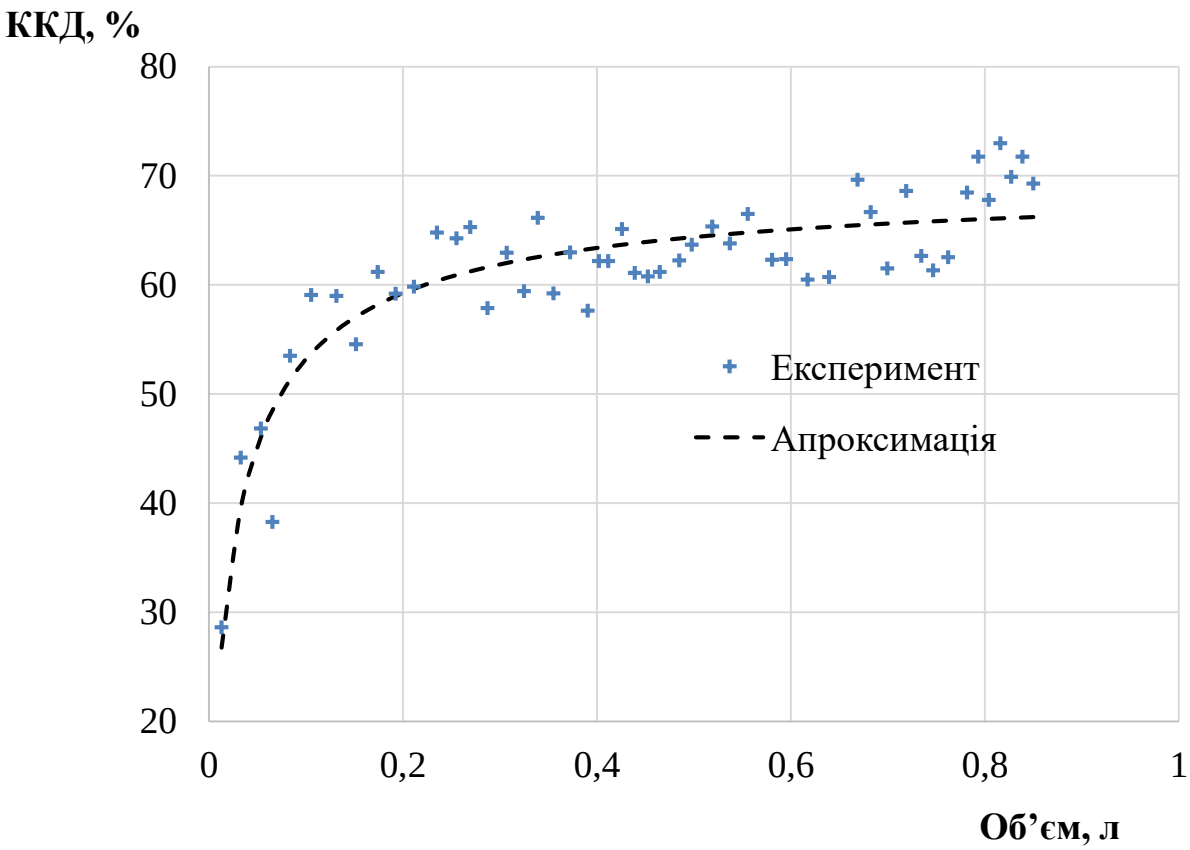


Рис. 8.5. ККД установки в умовах танення льоду з початковою масою 143–850 г

Апроксимаційна формула для визначення інтенсивності внутрішніх об’ємних стоків теплоти, кВт/дм^3,

$$q_V = \frac{1,616}{V_g^{0,846}}. \quad (8.54)$$

Апроксимаційна формула для визначення ККД має такий вигляд, %:

$$\eta = \frac{81V_g}{0,002 + V_g}. \quad (8.55)$$

Отримані результати вказують на більшу інтенсивність об’ємних джерел теплоти для гідрату, аніж для снігу та льоду. ККД використання електричної енергії магнетрона також збільшується до 81 %.

Наступні серії дослідів проведено з більшою кількістю гідрату. Результати визначення питомих об’ємних джерел теплоти зображено на рис. 8.10 і 8.11.

Апроксимаційна формула для визначення ККД має такий вигляд, %:

$$\eta = \frac{91,8V_g}{0,003 + V_g}. \quad (8.56)$$

Рис. 8.12 показує, що, як і для льоду та снігу, ККД використання НВЧ-випромінення залежить від об’єму гідрату. Проте для великих кількостей гідрату характерна вища ефективність поглинання енергії ніж для льоду та снігу і становить 90–92 %.

Для порівняння головних характеристик процесів НВЧ-опромінення різних речовин (снігу, льоду та гідрату) усі апроксимаційні криві наведено на одному графіку, рис. 8.13.

Рис. 8.13. показує, що в умовах НВЧ-опромінення лід і сніг поводять себе приблизно однаково, очевидно внаслідок майже однакової кристалічної структури. Коли об’єм речовини починає займати значну частину простору камери (1–1,5 л), спостерігається зменшення інтенсивності та вирівнювання джерел теплоти для твердих фаз води. Найбільше поглинання характерне для гідрату пропану в усьому діапазоні об’ємів. Апроксимація середнього значення об’ємних джерел у гідраті пропану дає функцію, кВт/л,

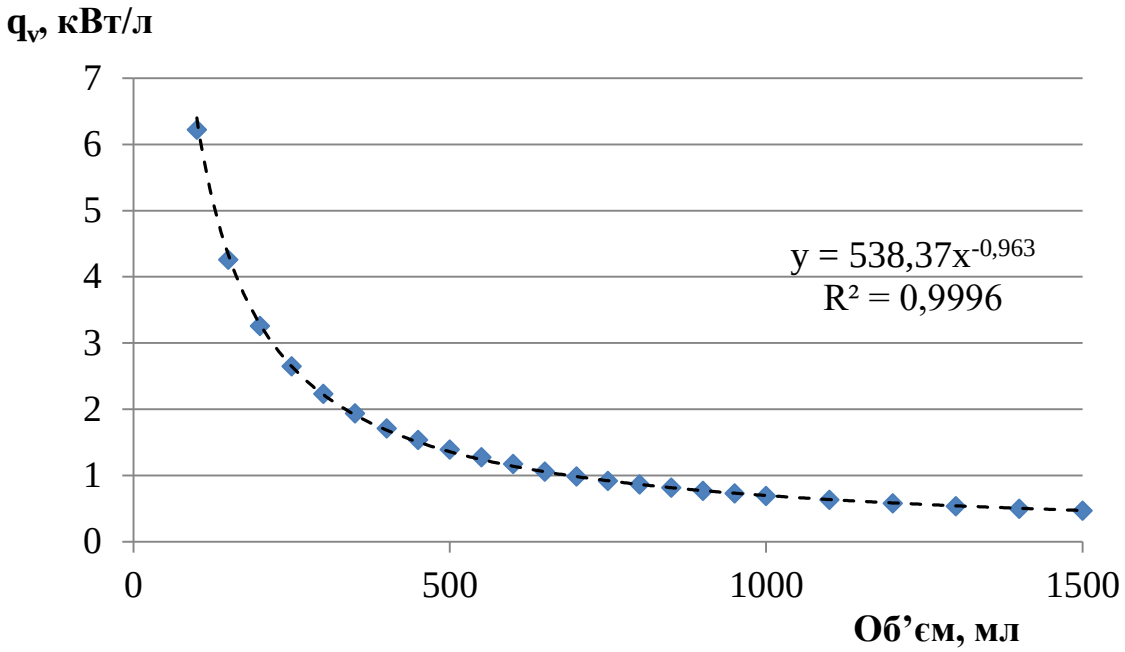


Рис. 8.6. Середня інтенсивність внутрішніх джерел у процесі танення снігу з початковою масою 0,3–1,0 кг

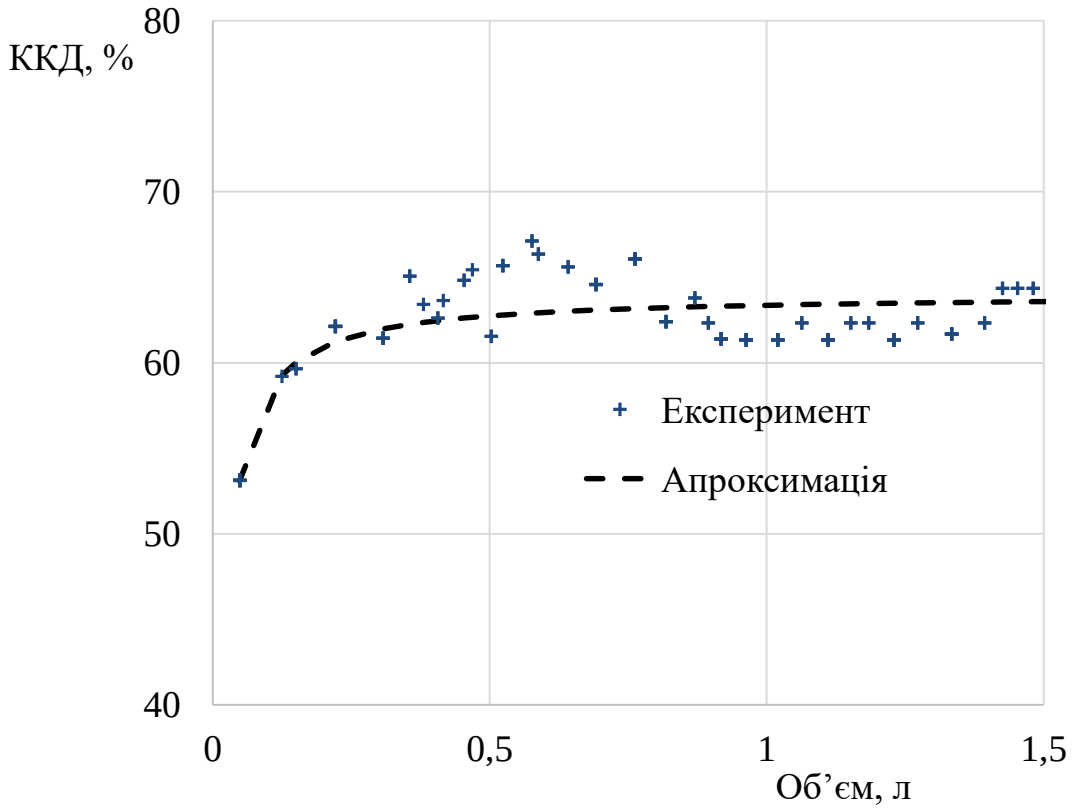


Рис. 8.7. ККД НВЧ установки в умовах танення снігу масою 0,3–1,0 кг

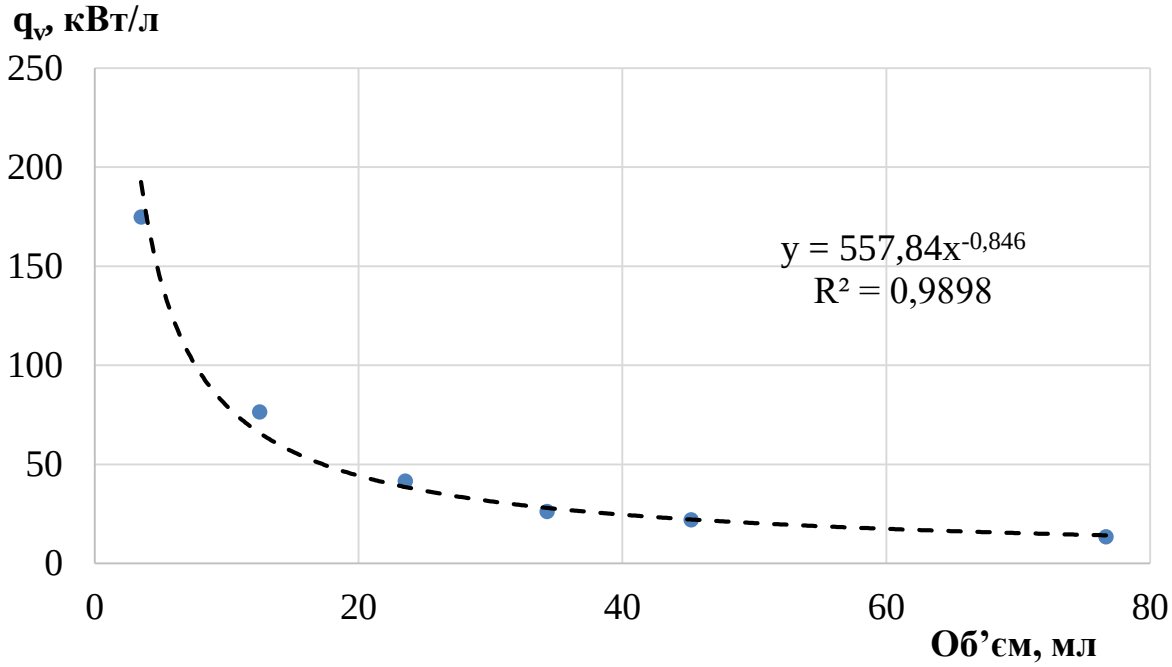


Рис. 8.8. Інтенсивність внутрішніх джерел для гідрату пропану масою 90 г

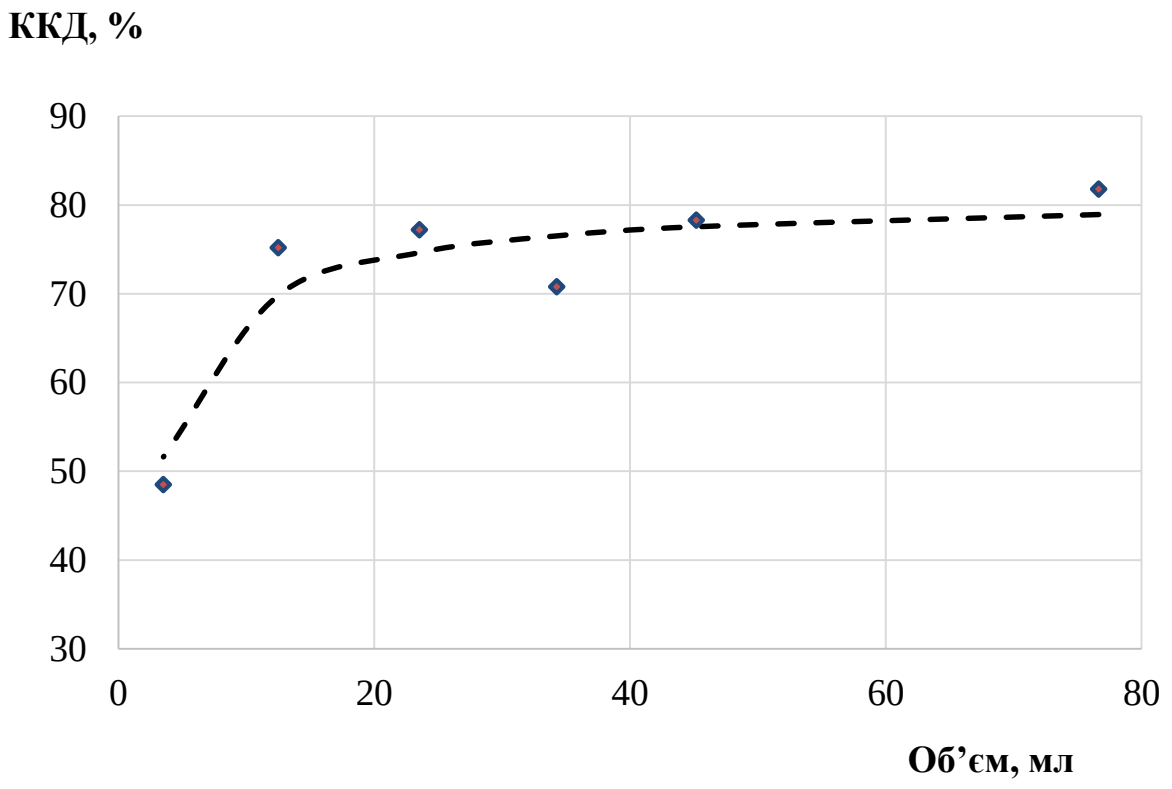


Рис. 8.9. ККД розкладу гідрату з початковою масою 90 г

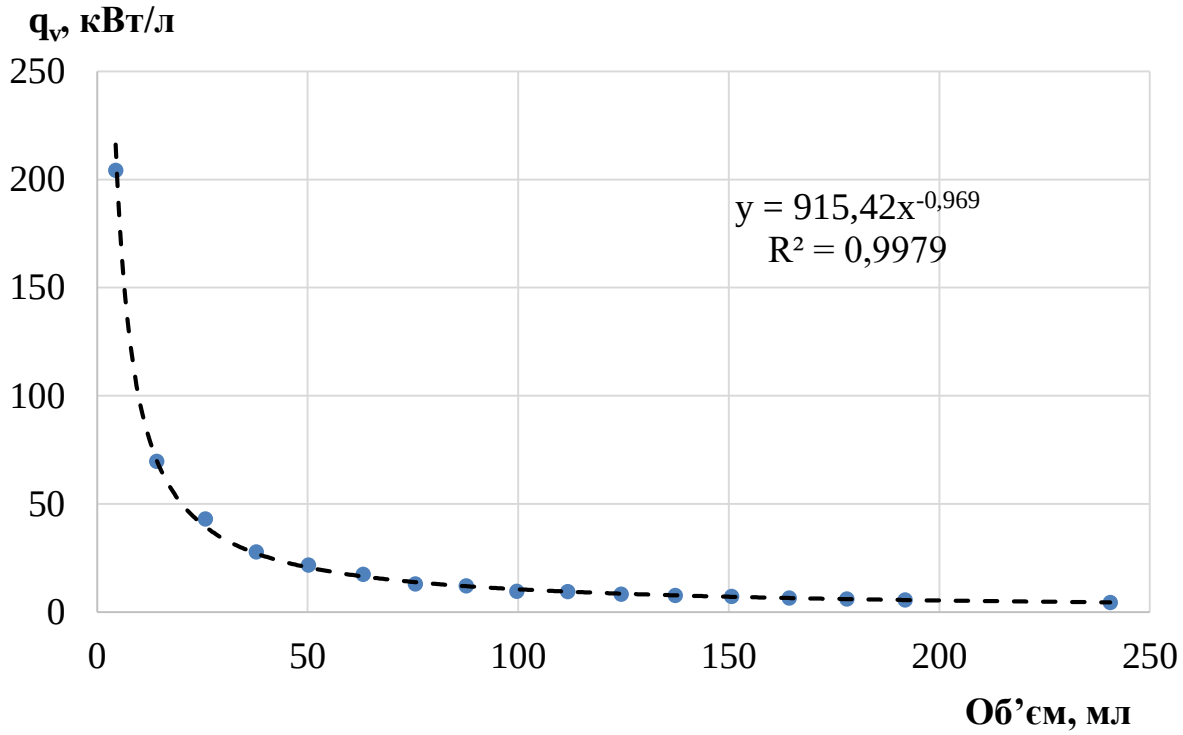


Рис. 8.10. Інтенсивність внутрішніх джерел для гідрату пропану масою 248 г

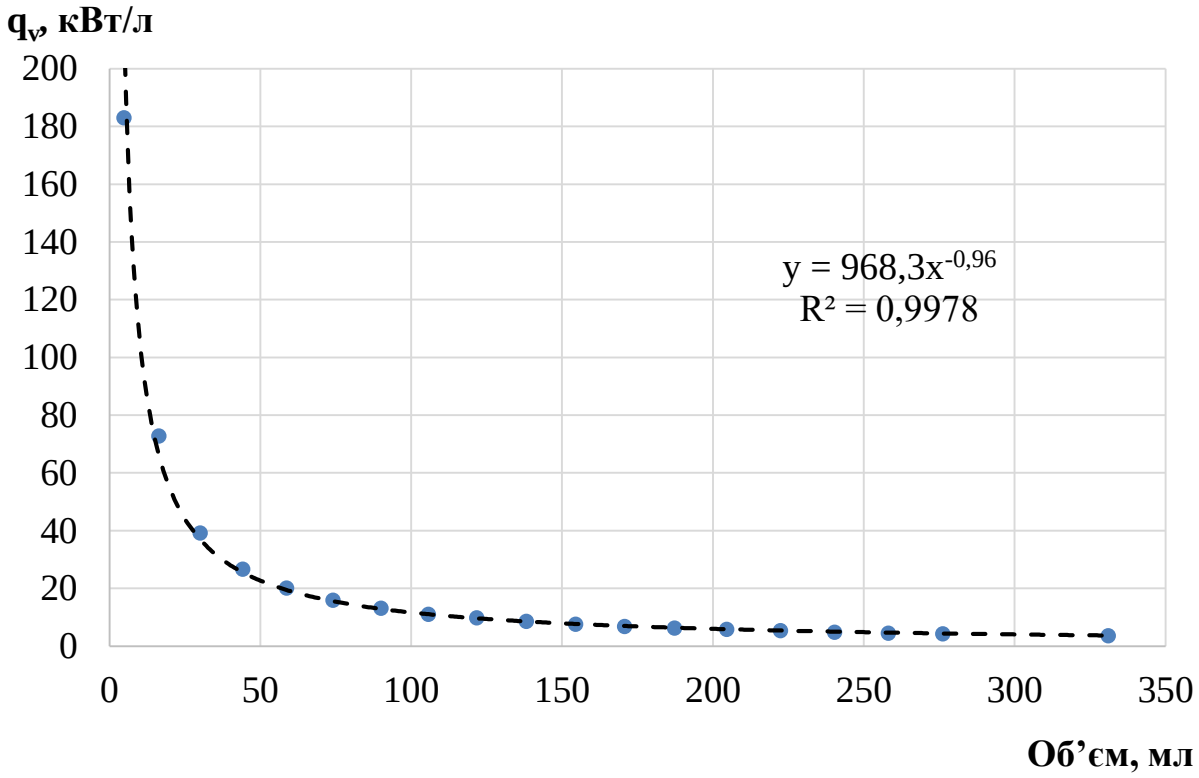


Рис. 8.11. Інтенсивність внутрішніх джерел для гідрату пропану масою 331 г

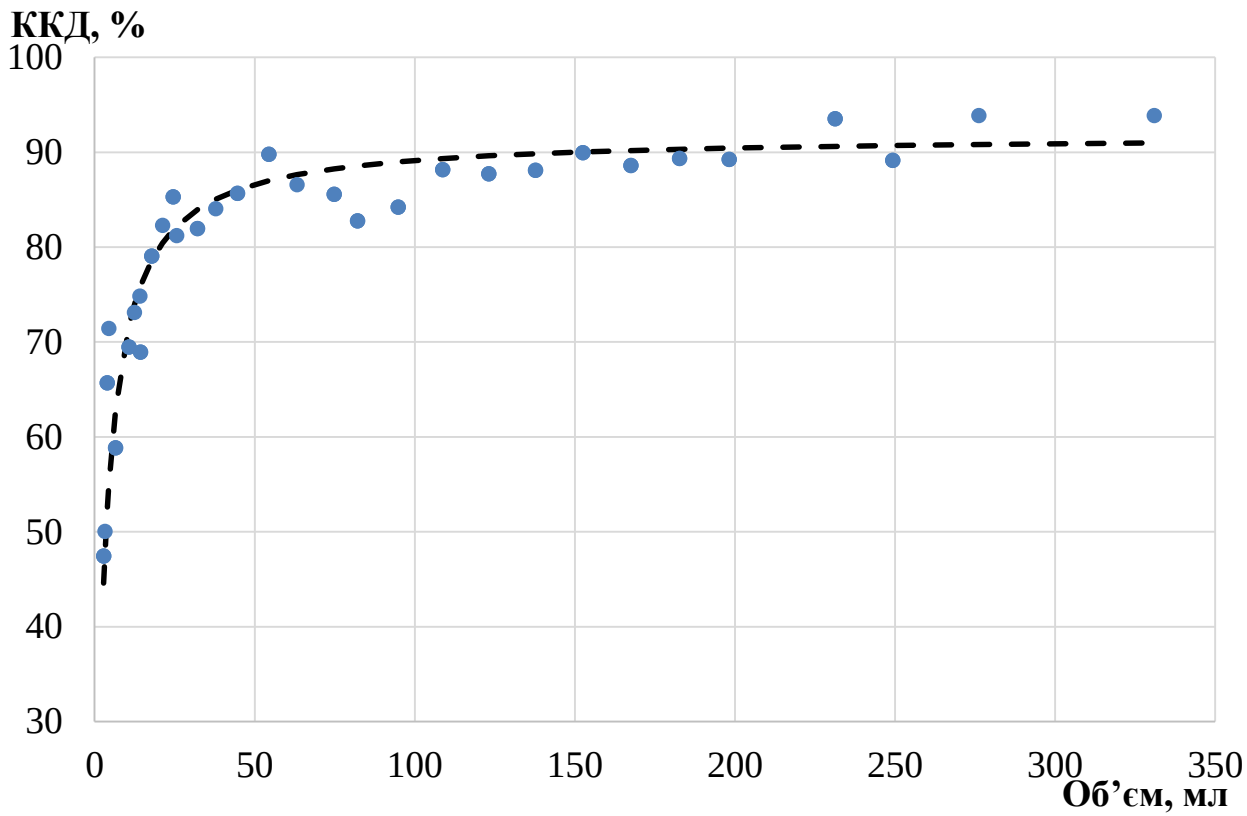


Рис. 8.12. ККД розкладу гідрату НВЧ випромінюванням. Початкова маса ГГ від 90 до 331 г

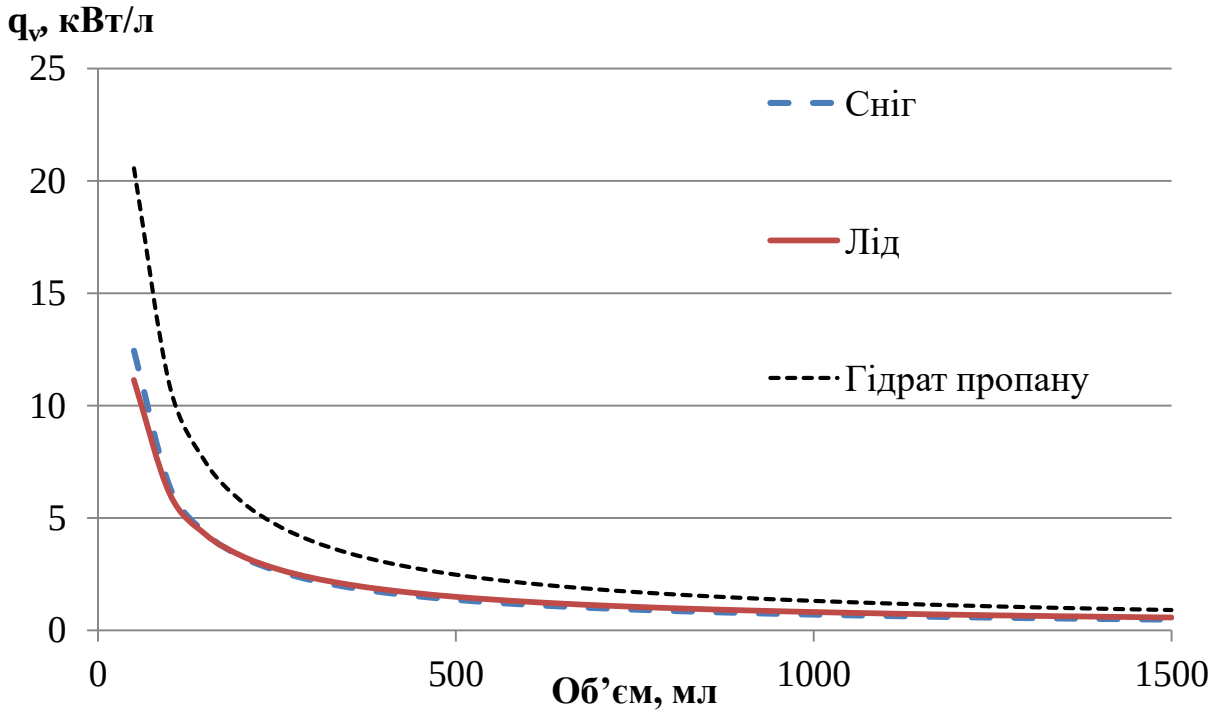


Рис. 8.13. Порівняння середньої інтенсивності об'ємних джерел для снігу, льоду і гідрату пропану

$$q_V = \frac{1{,}306}{V_g^{0,92}}. \qquad (8.57)$$

Розрахунки показують, що для об’ємів більше 0,5 л ЕМ-випромінення у гідраті пропану поглинається у 1,74 разу краще, ніж у льоді та снігові.

Висновок. Аналіз отриманих даних указує на спільність рис НВЧ-опромінення різних речовин: льоду, снігу й гідрату. Усі вони є функціями, оберненими до об’єму речовини. Проте різна будова цих речовин призводить до виникнення об’ємних джерел теплоти різної інтенсивності. Криві об’ємних теплонадходжень для льоду і снігу, які мають близьку структуру, теж дуже подібні між собою.

Об’ємні теплові джерела, котрі виникають усередині гідрату пропану під дією НВЧ-випромінення, у 1,74 разу більші, ніж у льоді та снігові. Для великих кількостей матеріалу ККД поглинання ЕМ-поля у середньому становить 91 %. Отримані результати натурних досліджень є основою для порівняння з результатами математичного моделювання.

8.3. Математична модель дисоціації газового гідрату під дією НВЧ-випромінення

Для розрахунку дисоціації гідратних пробок в умовах дії НВЧ-випромінення необхідне розроблення цифрової математичної моделі нестаціонарних теплових режимів газогідрату в металевому трубопроводі круглого поперечного перерізу, який прокладено відкрито. Математична модель повинна враховувати зміну теплофізичних характеристик газогідрату в процесі дисоціації, наявність джерел і стоків теплоти, характерних для газових гідратів. Необхідно врахувати й неоднорідний характер затухання електромагнітних хвиль у газопроводі.

В основі математичного моделювання теплових процесів у газогідраті лежить рівняння теплопровідності Фур’є з розподіленими об’ємними джерелами теплоти, змінними теплофізичними характеристиками теплопровідного

середовища та граничними умовами 3-го роду (в циліндричній системі координат), Вт/м^3,

$$c_g \rho_g \frac{\partial t_g}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_g r \frac{\partial t_g}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_g \frac{\partial t_g}{\partial z} \right) + q_{EV(z)} + q_{g(t_g)}, \quad (8.58)$$

де c_g – теплоємність газогідрату, Дж/(кг·°С); ρ_g – густина газогідрату, кг/м^3; λ_g – теплопровідність газогідрату, Вт/(м·°С); r – радіус, м; z – координатна вісь, яка збігається з віссю трубопроводу, м; q_{EV} – об'ємні джерела теплоти за рахунок ЕМ випромінення, Вт/м^3; q_g – об'ємні стоки теплоти при дисоціації газогідрату, Вт/м^3. Радіус газогідрату в трубопроводі змінюється в межах r=0...R_1, де R_1 – внутрішній радіус трубопроводу.

У тій частині трубопроводу, де гідрат повністю дисоціював, залишається лише газова фаза і рівняння (8.58) перетворюється на

$$c_\Г \rho_\Г \frac{\partial t_\Г}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_\Г r \frac{\partial t_\Г}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_\Г \frac{\partial t_\Г}{\partial z} \right), \quad (8.59)$$

де $c_Г$ – теплоємність газу, Дж/(кг·°С); $\rho_Г$ – густина газу, кг/м^3; $\lambda_Г$ – теплопровідність газу, Вт/(м·°С). У рівнянні (8.59) теплопровідність газу ($\lambda_Г$) модифікована з урахуванням конвекції.

Аналогічну формулу можна записати для сталевого трубопроводу, радіус якого змінюється в межах $R_1 < r < R_2$,

$$c_{TP} \rho_{TP} \frac{\partial t_{TP}}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{TP} r \frac{\partial t_{TP}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{TP} \frac{\partial t_{TP}}{\partial z} \right), \quad (8.60)$$

де c_{TP} – теплоємність матеріалу трубопроводу, Дж/(кг·°С); ρ_{TP} – густина матеріалу трубопроводу, кг/м^3; λ_{TP} – теплопровідність матеріалу трубопроводу, Вт/(м·°С).

Граничні умови між газовим середовищем у трубопроводі та ГГ-пробкою, Вт/м^2,

$$-\lambda_g \frac{\partial t_{g(z)}}{\partial z} = \alpha_B \left(t_{\Г(z)} - t_{g(z)} \right), \quad (8.61)$$

де α_B – коефіцієнт теплообміну між газовою фазою та поверхнями всередині трубопроводу, Вт/(м^2·°С).

На віддаленому кінці ГГ пробки $z=\infty$ теплообмін відсутній, Вт/м^2,

$$-\lambda_g \frac{\partial t_{g(z=\infty)}}{\partial z} = 0. \tag{8.62}$$

Граничні умови між газовим середовищем у трубопроводі та внутрішньою стінкою трубопроводу, на якій, унаслідок поглинання ЕМ випромінення, діють джерела теплоти, Вт/м^2,

$$-\lambda_{TP} \frac{\partial t_{TP(z)}}{\partial z}_{(r=R_1)} = \alpha_B \left(t_{\Gamma(z)} - t_{TP(z)} \right) + q_{EF(z)}, \tag{8.63}$$

де q_E – питомий тепловий потік від ЕМ НВЧ випромінення, Вт/м^2.

Граничні умови ідеального теплового контакту між шаром газогідрату та сталевим трубопроводом, Вт/м^2,

$$q_{EF(z)} + \lambda_g \frac{\partial t_{g(r=R_1)}}{\partial r} = \lambda_{TP} \frac{\partial t_{TP(r=R_1)}}{\partial r}. \tag{8.64}$$

Граничні умови на зовнішній поверхні трубопроводу, Вт/м^2,

$$-\lambda_{TP} \frac{\partial t_{TP(z)}}{\partial z}_{(r=R_2)} = \alpha_3 \left(t_{TP(z)} - t_3 \right), \tag{8.65}$$

де α_3 – коефіцієнт теплообміну біля зовнішньої поверхні газопроводу, Вт/(м^2·°С).

Джерела теплоти у газогідратній пробці у трубопроводі круглого перерізу з НВЧ випроміненням, Вт/м^3,

$$q_{EV} = \frac{2}{\pi R^2} \sum_{i=1}^{\psi} \alpha^{mn} P_0^{mn} \ell^{-2\alpha^{mn} z}, \tag{8.66}$$

де ψ – загальна кількість мод, існуючих у цьому трубопроводі при заданій частості ЕМ-випромінювання; $P_0{}^{mn}$ – вхідна потужність і-ї моди, Вт.

Для розрахунку питомих тепловиділень від ЕМ-випромінення загальну потужність випромінювача необхідно ділити на два, оскільки ЕМ хвилі розповсюджуються у двох протилежних напрямках уздовж трубопроводу. Джерела теплоти, які виникають унаслідок дії ЕМ-випромінення, будемо

враховувати для газогідрату як об'ємні джерела, а для стінок трубопроводу як питомі поверхневі джерела. На ділянці пустого (без гідрату) газопроводу застосовуватимемо формулу, Вт/м^2,

$$q_{EF} = \frac{P_0}{2\pi R}\sum_{i=1}^{\psi}\alpha^{mn}k_i\ell^{-2\alpha^{mn}z}, \tag{8.67}$$

де k_i – частка потужності, яка припадає на і-ту моду.

На ділянці з газогідратом потужність поглинутого ЕМ випромінення необхідно розділити на частину, котра поглинається стінкою трубопроводу, Вт/м^2,

$$q_{EF} = \frac{P_0}{2\pi R}\sum_{i=1}^{\psi}\alpha_{TP}^{mn}k_i\ell^{-2\alpha^{mn}z}, \tag{8.68}$$

та газогідратом, який знаходиться всередині цього трубопроводу, Вт/м^3,

$$q_{EV} = \frac{P_0}{\pi R^2}\sum_{i=1}^{\psi}\alpha_g^{mn}k_i\ell^{-2\alpha^{mn}z}. \tag{8.69}$$

З урахуванням затухання ЕМ-випромінення під час транспортування по трубопроводу до місця розташування ГГ пробки питомий поверхневий тепловий потік підведений до внутрішньої поверхні газопроводу

$$q_{EF} = \frac{P_0}{2\pi R}\sum_{i=1}^{\psi}\alpha_{TP}^{mn}k_i\ell^{-2\alpha_g^{mn}(z-z_0)}\ell^{-2\alpha_{TP}^{mn}z}, \tag{8.70}$$

де z_0 – відстань від випромінювача до початку ГГ пробки, м. Аналогічно для газогідрату

$$q_{EV} = \frac{P_0}{\pi R^2}\sum_{i=1}^{\psi}\alpha_g^{mn}k_i\ell^{-2\alpha_g^{mn}(z-z_0)}\ell^{-2\alpha_{TP}^{mn}z}. \tag{8.71}$$

У розділі 7 установлено, що між перегріванням газогідрату та швидкістю його дисоціації існує прямий зв'язок, який і будемо застосовувати для визначення стоків теплоти у газогідраті, Вт/м^3:

– якщо $t_g > t_\infty$, то $q_g = -\lambda_g k^2\left(t_g - t_\infty\right)$; (8.72)

– якщо $t_g \le t_\infty$, то $q_g = 0$.

Швидкість дисоціації газогідрату визначається за формулою, кг/с,

$$\frac{\partial m_g}{\partial \tau} = \frac{q_g}{r_g} \quad . \tag{8.73}$$

Рис. 8.14. Магнетрон GCWM-2010 P=10 кВт, $f_0 = 2.45 \cdot 10^9$ Гц

Таким чином, ми отримали систему рівнянь (8.58–8.73) з відповідною кількістю невідомих температур. Для збільшення часового кроку наведену систему рівнянь зручно розв'язувати за допомогою цифрового методу Рунге–Кутти 4-го порядку. Крім того, її особливістю є можливість розбиття конструкції на бажану кількість шарів, змінна густина сітки та відсутність жорсткого зв'язку координатного й часового кроків.

Запропонована математична модель використана для створення комп'ютерної програми SVC2 мовою Qbasic, яку наведено в додатку З.

Приклад розрахунку питомих об'ємних теплонадходжень від НВЧ-випромінення для трубопроводу діаметром D_{TP}=100 мм. Споживана потужність випромінювача 10 кВт, ККД=90 %. Магнетрон GCWM-2010 (рис. 8.14) працює на частості $f_0 = 2.45 \cdot 10^9$ Гц. Характерними значеннями для гідрату (метану) є ε'=3,75 і $tg\delta$=0,02. Відносна магнітна проникність сталевого трубопроводу μ=2,72 Гн/м. Діелектрична проникність вакууму ε_0=8,8542·10^{-12} Ф/м. Магнітна проникність вакууму μ_0=1,2566·10^{-6} Гн/м. Електропровідність трубопроводу σ =0,34·10^7 Ом$^{-1}$·м$^{-1}$, швидкість світла c=2,9979·10^{10} см/с.

1. Для частоти, на якій працює випромінювач НВЧ (магнетрон), довжина хвилі становить, см,

$$\lambda_0 = \frac{c}{f_0} = \frac{2,9979 \cdot 10^{10}}{2,45 \cdot 10^9} = 12,24 \, .$$

2. Основним типом хвиль у круглому хвилеводі (трубопроводі) є хвиля H_{11} з найбільшою критичною довжиною, см,

$$\lambda_{KP} = \frac{\pi D_{TP}}{\eta_{11}} = \frac{3{,}1415 \cdot D_{TP}}{1{,}841} = 1{,}706 \cdot D_{TP} = 1{,}706 \cdot 10 = 17{,}06,$$

де $\eta_{11} = 1{,}841$ – мода H_{11}. Найближчим вищим типом є хвиля E_{01}, для якої критична довжина хвилі, см,

$$\lambda_{KP} = \frac{\pi D_{TP}}{\xi_{01}} = \frac{3{,}1415 \cdot D_{TP}}{2{,}405} = 1{,}282 \cdot D_{TP} = 1{,}282 \cdot 10 = 12{,}82,$$

де $\xi_{01} = 2{,}405$ – мода E_{01}. Наступною модою є хвиля H_{21} з найбільшою критичною довжиною хвилі, см,

$$\lambda_{KP} = \frac{\pi D_{TP}}{\eta_{21}} = \frac{3{,}1415 \cdot D_{TP}}{3{,}054} = 1{,}029 \cdot D_{TP} = 1{,}029 \cdot 10 = 10{,}29,$$

де $\eta_{21} = 3{,}054$ – мода H_{21}. Згідно з умовою

$$\lambda_{H11} > \lambda_{E01} > \lambda_0 < \lambda_{H21}$$

в трубопроводі діаметром 100 мм будуть розповсюджуватися два типи хвиль: H_{11} та E_{01}.

3. Квадрат співвідношення довжин хвиль становить:

– для H_{11} $\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{KP}}\right)^2 = \left(\frac{12{,}24}{17{,}06}\right)^2 = 0{,}515$;

– для E_{01} $\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{KP}}\right)^2 = \left(\frac{12{,}24}{12{,}82}\right)^2 = 0{,}912$.

Підставляючи отримані значення у формули (8.21) та (8.20), визначимо коефіцієнти затухання випромінення у газогідраті

$$\alpha_g^{H11} = \frac{\pi}{\lambda_0} tg\delta \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{KP}^{mn}}\right)^2}} = \frac{3{,}1415}{0{,}1224} 0{,}02 \frac{1}{\sqrt{1 - 0{,}515}} = 0{,}737;$$

$$\alpha_g^{E01} = \frac{\pi}{\lambda_0} tg\delta \sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{KP}^{mn}}\right)^2} = \frac{3,1415}{0,1224} 0,02\sqrt{1-0,912} = 0,152.$$

Коефіцієнти затухання у сталевому трубопроводі радіусом 0,05 м для хвиль H_{11} і E_{01}:

$$\alpha_{TP}^{H11} = \frac{0,0913}{R\sqrt{\sigma\lambda_0\left[1-0,515\right]}}\left[0,515+0,418\right] = \frac{0,0913\cdot 0,933}{0,05\sqrt{0,34\cdot 10^7\cdot 0,1224\cdot 0,485}} = ;$$

$$= 0,00379$$

$$\alpha_{TP}^{E01} = \frac{0,0913}{R\sqrt{\sigma\lambda_0\left[1-0,912\right]}} = \frac{0,0913}{0,05\sqrt{0,34\cdot 10^7\cdot 0,1224\cdot 0,088}} = 0,00954.$$

Таким чином, загальний коефіцієнт затухання ЕМ-хвиль різних типів у трубопроводі з газогідратною пробкою, $м^{-1}$:

– типу α^{H11}=0,737+0,00379=0,741;

– типу α^{E01}=0,152+0,00954=0,162.

4. Знаходимо потужність кожної ЕМ-хвилі при Е=1кВ/см, кВт:

– типу H_{11} $P_{CP} = \frac{3,1415\cdot 5^2\cdot 1^2}{1,58}\sqrt{1-0,515} = 34,62$;

– типу E_{01} $P_{CP} = \frac{3,1415\cdot 5^2\cdot 1^2}{2,79}\frac{2,61\cdot 5}{12,24}\sqrt{\left(\frac{2,61\cdot 5}{12,24}\right)^2 - 1} = 11,10$.

Визначаємо коефіцієнти потужності кожного виду хвиль:

$$k_{H11} = \frac{34,62}{34,62+11,10} = 0,757 \quad \text{та} \quad k_{E01} = \frac{11,10}{34,62+11,10} = 0,243.$$

5. Джерела теплоти у частині трубопроводу без газогідрату визначаються за формулою, $Вт/м^2$,

$$q_{EF} = \frac{P_0}{2\pi R}\sum_{i=1}^{\psi}\alpha^{mn}k_i\ell^{-2\alpha^{mn}z} = \frac{10000\cdot 0,9}{2\cdot 3,1415\cdot 0,05}(0,00379\cdot 0,757\ell^{-2\cdot 0,00379z} + .$$

$$+0,009542\cdot 0,243\ell^{-2\cdot 0,009542z}) = 82,2\ell^{-0,00758z} + 66,4\ell^{-0,01908z}$$

Результати розрахунку втрат потужності при транспортуванні по трубопроводу до місця розташування ГГ пробки показано на рис. 8.15.

6. Джерела теплоти у частині трубопроводу, заповненій газогідратною пробкою:

– джерела теплоти у трубопроводі, Вт/м^2,

$$q_{EF} = \frac{P_0}{2\pi R}\sum_{i=1}^{\psi}\alpha_{TP}^{mn}k_i\ell^{-2\alpha^{mn}z} = \frac{10000\cdot 0,9}{2\cdot 3,1415\cdot 0,05}(0,00379\cdot 0,757\ell^{-2\cdot 0,741z} + \\ +0,009542\cdot 0,243\ell^{-2\cdot 0,162z}) = 82,2\ell^{-1,482z} + 66,4\ell^{-0,324z};$$

– об’ємні джерела теплоти у газогідраті, Вт/м^3,

$$q_{EV} = \frac{P_0}{\pi R^2}\sum_{i=1}^{\psi}\alpha_g^{mn}k_i\ell^{-2\alpha^{mn}z} = \frac{10000\cdot 0,9}{3,1415\cdot 0,05^2}(0,737\cdot 0,757\ell^{-1,482z} + \\ +0,152\cdot 0,243\ell^{-0,324z}) = 639340\ell^{-1,482z} + 42330\ell^{-0,324z}.$$

Результати розрахунку потужності об’ємних джерел у газогідраті показано на рис. 8.16.

7. Для оцінювання швидкості руйнування ГГ пробки у трубопроводі визначимо швидкість її руйнування в одну сторону від магнетрона для z=0, м/год,

$$W_g = \frac{3600q_{EV}}{r_g\rho_g} = \frac{3600\cdot 566712}{3,06\cdot 10^6\cdot 913} = 0,73,$$

де q_{EV} – середньоінтегральна потужність об’ємних джерел для одного погонного метра трубопроводу, Вт/(м^3·м).

Згідно з рис. 8.15 в діапазоні z=0–30 метрів середню потужність ЕМ-випромінення можна прийняти з коефіцієнтом (149+102)/2/149=0,84. Тоді час руйнування ГГ пробки становитиме

τ= 30/(0,84*0,73)=48,9 год (2,0 доби).

У діапазоні z=30–60 метрів середню потужність ЕМ-випромінення можна прийняти з коефіцієнтом (102+73)/2/149=0,587. Час руйнування ГГ-пробки

τ=30/(0,587*0,73)=70,0 год (2,9 доби).

Разом на руйнування ГГ-пробки довжиною 60 м потрібно приблизно 4,9 доби.

У діапазоні z=60–90 метрів середня потужність ЕМ-випромінення з коефіцієнтом (73+54)/2/149=0,426. Час руйнування ГГ-пробки

τ=30/(0,426*0,73)=96,5 год (4,0 доби)

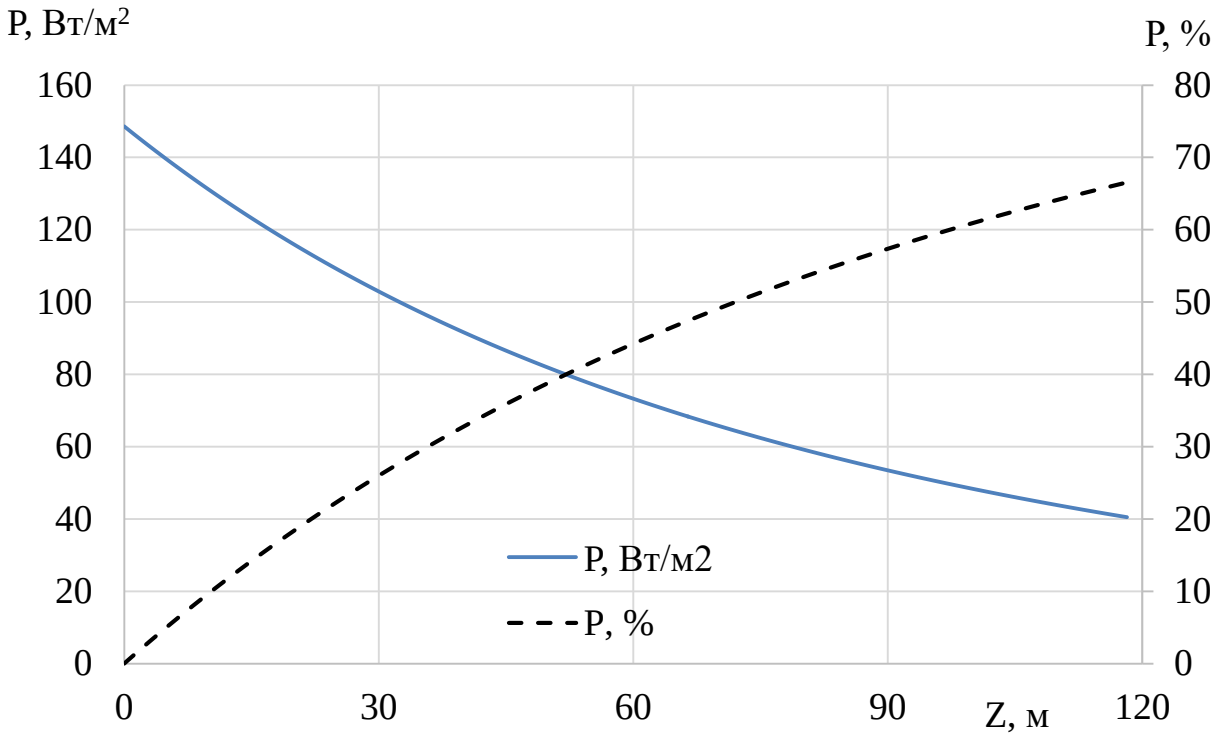


Рис. 8.15. Втрати потужності в трубопроводі без газогідрату

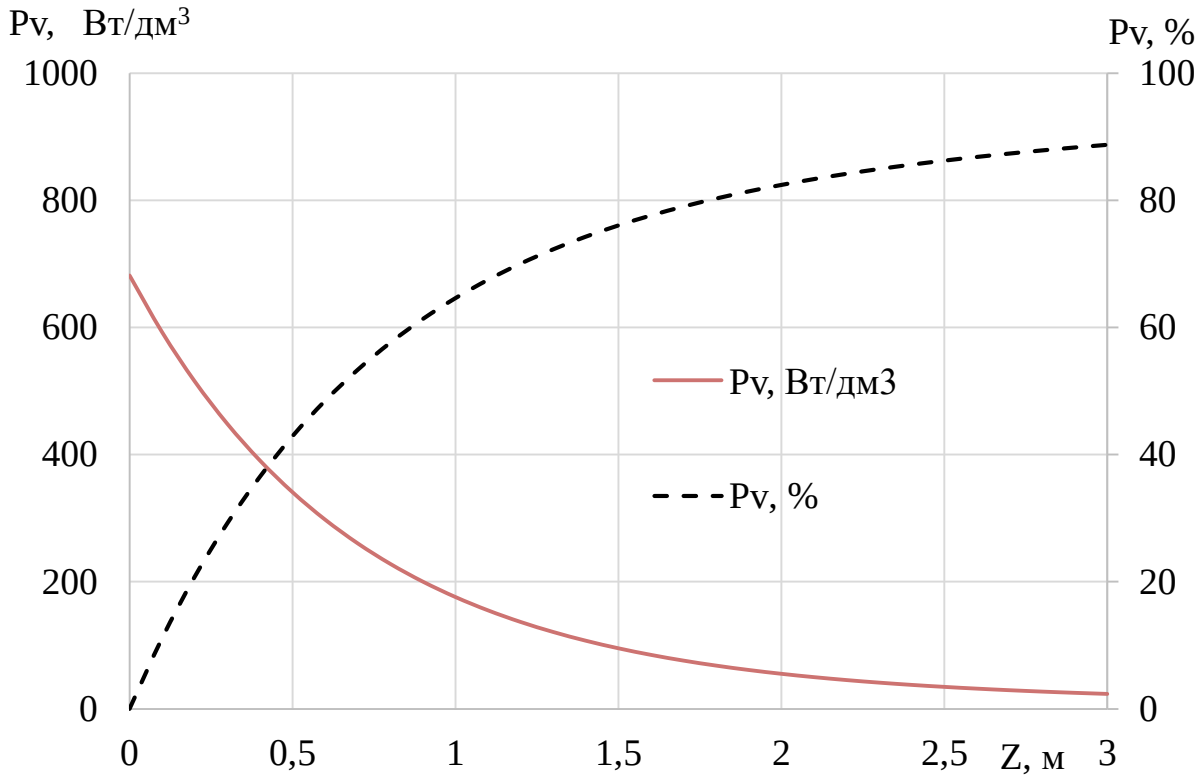


Рис. 8.16. Потужність об’ємних джерел та їх затухання у ГГ-пробці

Разом на руйнування ГГ пробки довжиною 90 м потрібно приблизно 8,9 доби.

У діапазоні z=90–120 метрів потужність з коефіцієнтом (54+40)/2/149=0,315. Час руйнування ГГ-пробки

τ=30/(0,315*0,73)=130,5 год (5,4 доби)

Разом на руйнування ГГ пробки довжиною 120 м потрібно приблизно 14,3 доби.

Таким чином, результати розрахунку показують, що «далекобійність» ЕМ випромінювача у двохмодовому режимі становить приблизно 240 м (по 120 м у кожну сторону). Основне затухання ЕМ-випромінення у газогідраті відбувається на відстані трьох метрів.

Для порівняння розповсюдження ЕМ-хвиль з одномодовим режимом скористаємося трубопроводом із внутрішнім діаметром 80 мм. Хід розрахунку подібний до попереднього:

1. Основним типом хвиль у круглому хвилеводі (трубопроводі) є хвиля H_{11} з найбільшою критичною довжиною хвилі, см,

$$\lambda_{KP} = \frac{\pi D_{TP}}{\eta_{11}} = \frac{3,1415 \cdot D_{TP}}{1,841} = 1,706 \cdot D_{TP} = 1,706 \cdot 8 = 13,65 .$$

Найближчим вищим типом є хвиля E_{01}, для якої критична довжина хвилі, см,

$$\lambda_{KP} = \frac{\pi D_{TP}}{\xi_{01}} = \frac{3,1415 \cdot D_{TP}}{2,405} = 1,282 \cdot D_{TP} = 1,282 \cdot 8 = 10,26 .$$

Оскільки 10,26 < 12,24, то мода E_{01} в цьому трубопроводі існувати не буде, він працюватиме в одномодовому режимі.

2. Квадрат співвідношення довжин хвиль для H_{11} становить

$$\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{KP}}\right)^2 = \left(\frac{12,24}{13,65}\right)^2 = 0,804 .$$

3. Коефіцієнт затухання випромінення для газогідрату

$$\alpha_g^{H11} = \frac{\pi}{\lambda_0} tg\delta \frac{1}{\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{KP}^{mn}}\right)^2}} = \frac{3,1415}{0,1224} 0,02 \frac{1}{\sqrt{1-0,804}} = 1,159 .$$

4. Коефіцієнт затухання в сталевому трубопроводі радіусом 0,05м для хвиль H_{11}

$$\alpha_{TP}^{H11} = \frac{0,0913}{R\sqrt{\sigma\lambda_0\left[1-0,804\right]}}\left[0,804+0,418\right] = \frac{0,0913\cdot 1,222}{0,04\sqrt{0,34\cdot 10^7\cdot 0,1224\cdot 0,196}} =$$
$$= 0,00977.$$

5. Джерела теплоти у частині трубопроводу без газогідрату, Вт/м^2,

$$q_{EF} = \frac{P_0}{2\pi R}\alpha^{mn}\ell^{-2\alpha^{mn}z} = \frac{10000\cdot 0,9}{2\cdot 3,1415\cdot 0,04}(0,00977\cdot \ell^{-2\cdot 0,00977z}) = 349,9\ell^{-0,01954z}.$$

Результати розрахунку втрат потужності при транспортуванні по трубопроводу до місця розташування ГГ пробки показано на рис. 8.17.

6. Джерела теплоти у частині трубопроводу, яка заповнена газогідратною пробкою:

– джерела теплоти у трубопроводі, Вт/м^2,

$$q_{EF} = \frac{P_0}{2\pi R}\alpha_{TP}^{mn}\ell^{-2\alpha^{mn}z} = \frac{10000\cdot 0,9}{2\cdot 3,1415\cdot 0,04}(0,00977\cdot \ell^{-2\cdot 1,169z}) = 349,9\ell^{-2,338z};$$

– об’ємні джерела теплоти у газогідраті, Вт/м^3,

$$q_{EV} = \frac{P_0}{\pi R^2}\alpha_g^{mn}\ell^{-2\alpha^{mn}z} = \frac{10000\cdot 0,9}{3,1415\cdot 0,04^2}(1,159\cdot \ell^{-2,338z}) = 2075240\ell^{-2,338z}.$$

Результати розрахунку потужності об’ємних джерел у газогідраті показано на рис. 8.18.

Виконані розрахунки показують, що «далекобійність» ЕМ випромінювача у одномодовому режимі становить приблизно 110 м (по 55 м у кожну сторону). Основне затухання ЕМ-випромінення у газогідраті відбувається на відстані одного метра.

7. Для оцінювання швидкості руйнування ГГ пробки у трубопроводі визначимо швидкість її руйнування в одну сторону від магнетрона для z=0, м/год,

$$W_g = \frac{3600q_{EV}}{r_g\rho_g} = \frac{3600\cdot 919360}{3,06\cdot 10^6\cdot 913} = 1,2.$$

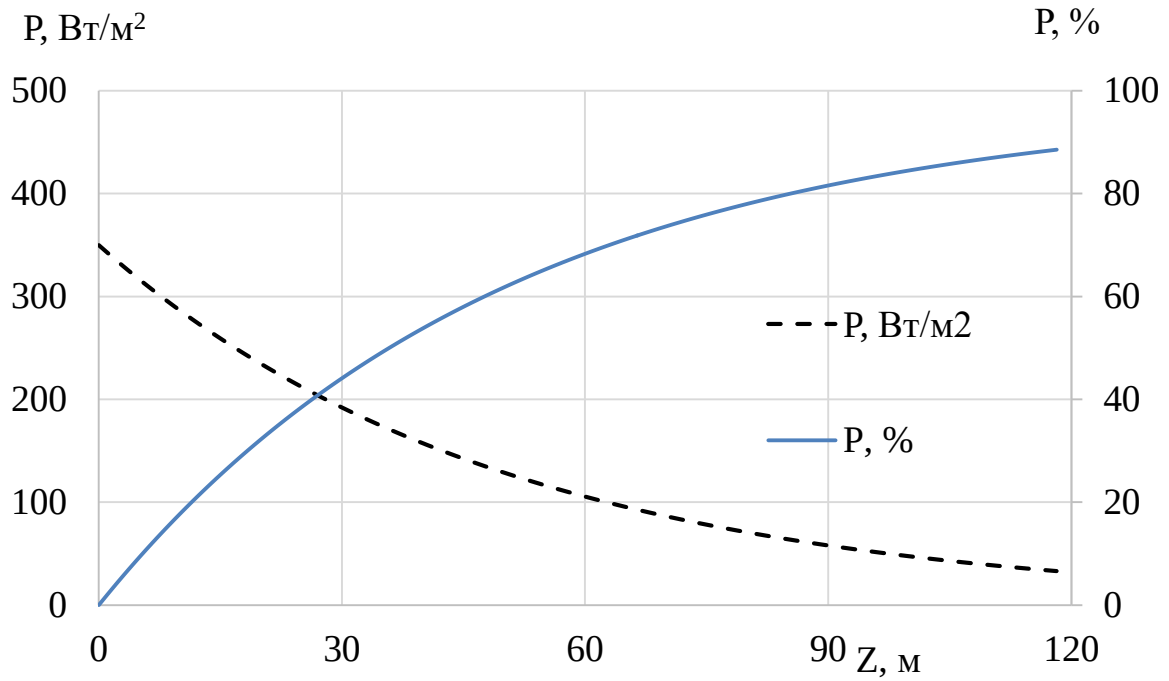


Рис. 8.17. Втрати потужності в одномодовому трубопроводі без газогідрату

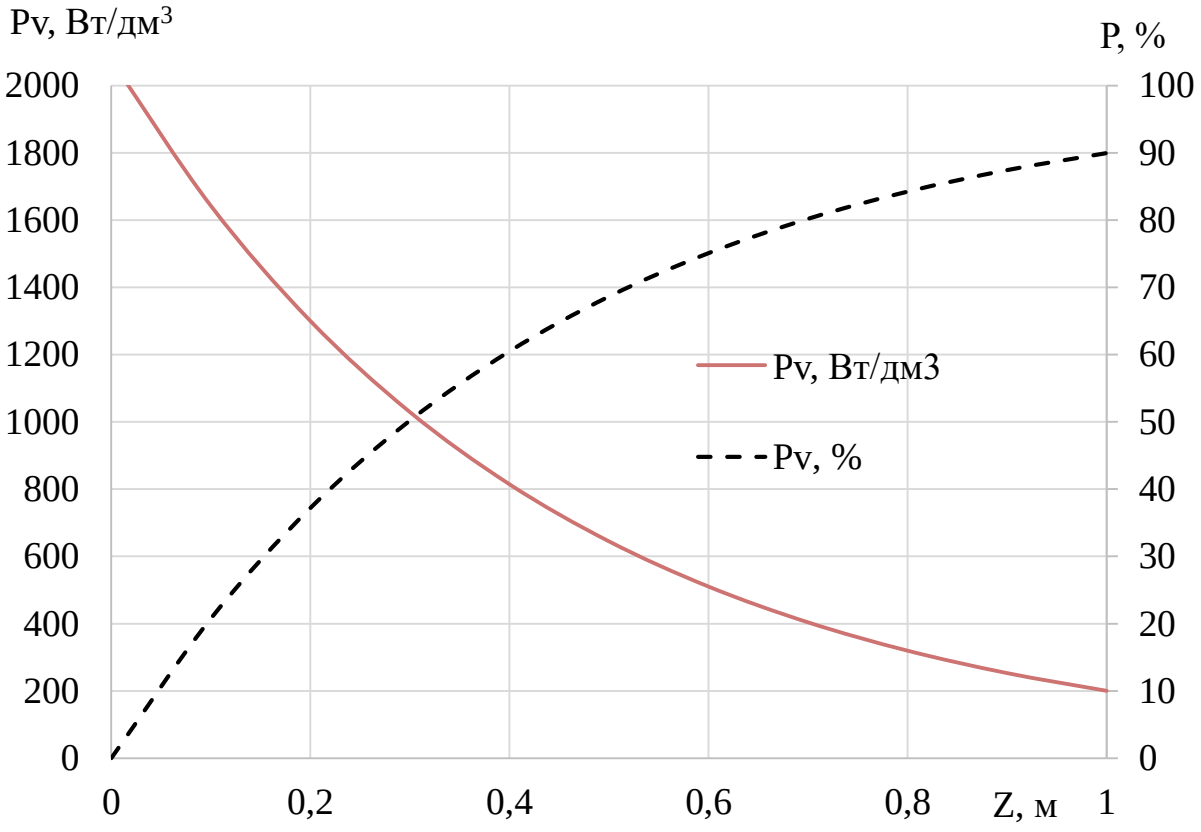


Рис. 8.18. Потужність об’ємних джерел та їх використання у трубопроводі

Згідно з рис. 8.17 у діапазоні z=0–30 метрів середню потужність ЕМ-випромінення можна прийняти з коефіцієнтом (35+20)/2/35=0,79. Тоді час руйнування ГГ пробки становитиме

$$\tau = 30/(0{,}79*1{,}2)=31{,}65 \text{ год (1,3 доби).}$$

У діапазоні z=30–60 метрів середню потужність ЕМ-випромінення можна прийняти з коефіцієнтом (20+10)/2/35=0,429. Час руйнування ГГ-пробки

$$\tau=30/(0{,}429*1{,}2)=58{,}28 \text{ год (2,4 доби).}$$

Разом на руйнування ГГ пробки довжиною 60 м потрібно приблизно 3,7 доби.

У діапазоні z=60–90 метрів середня потужність ЕМ-випромінення з коефіцієнтом (10+5,8)/2/35=0,214. Час руйнування ГГ-пробки

$$\tau=30/(0{,}214*1{,}2)=116{,}8 \text{ год (4,8 діб).}$$

Разом на руйнування ГГ-пробки довжиною 90 м потрібно 8,5 доби.

У діапазоні z=90–120 метрів середня потужність ЕМ-випромінення з коефіцієнтом (5,8+3,3)/2/35=0,130. Час руйнування ГГ-пробки

$$\tau=30/(0{,}13*1{,}2)=192{,}3 \text{ год (8,0 діб).}$$

Разом на руйнування ГГ пробки довжиною 120 м потрібно 16,5 доби.

Результати розрахунку часу руйнування ГГ-пробок у трубопроводах з діаметрами 80 та 100 мм показано на рис. 8.19. Видно, що, незважаючи на у 1,56

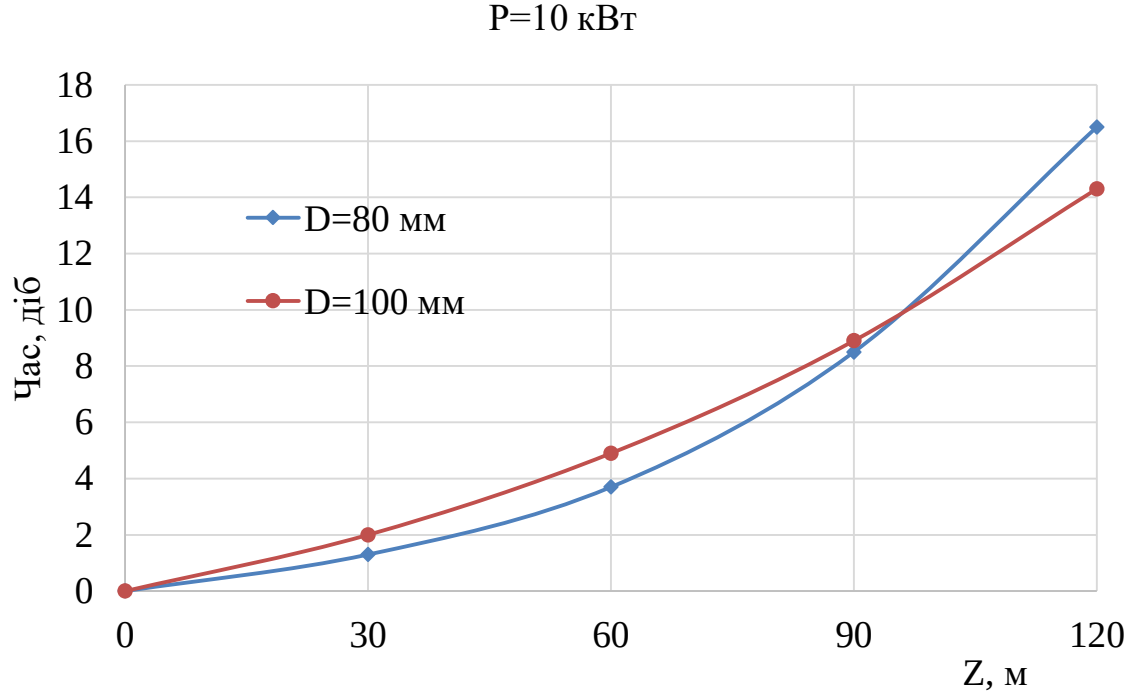


Рис. 8.19. Час руйнування ГГ-пробок у трубопроводах діаметром 80 та 100 мм

рази більшу кількість ГГ у трубопроводі діаметром 100 мм, ніж у трубопроводі з діаметром 80 мм, час руйнування ГГ-пробки в обох трубопроводах приблизно однаковий.

Таким чином, результати розрахунку переконливо доводять перевагу транспортування ЕМ НВЧ випромінення в багатомодовому режимі порівняно з одномодовим. Це свідчить про перспективність застосування передачі НВЧ-ипромінення у багатомодомому режимі для усунення газогідратних пробок у газопроводах.

8.4. Результати моделювання дисоціації газового гідрату в сталевому трубопроводі

Змоделюємо процес руйнування ГГ-пробки з гідрату метану, який знаходиться всередині ділянки сталевого газопроводу. До газопроводу приєднано НВЧ-випромінювач та «скинуто» тиск. Увесь переріз трубопроводу вздовж осі розбиваємо на ділянки кільцеподібної форми, рис. 8.20. Масу кожної ділянки можна знайти за формулою

$$m_i = \rho_i \pi \Delta z \Delta r (2r_i + \Delta r), \qquad (8.74)$$

де ρ_i – густина матеріалу, кг/м^3; Δz – розмір ділянки вздовж осі трубопроводу, м; Δr – розмір ділянки вздовж осі радіуса (R) трубопроводу, м.

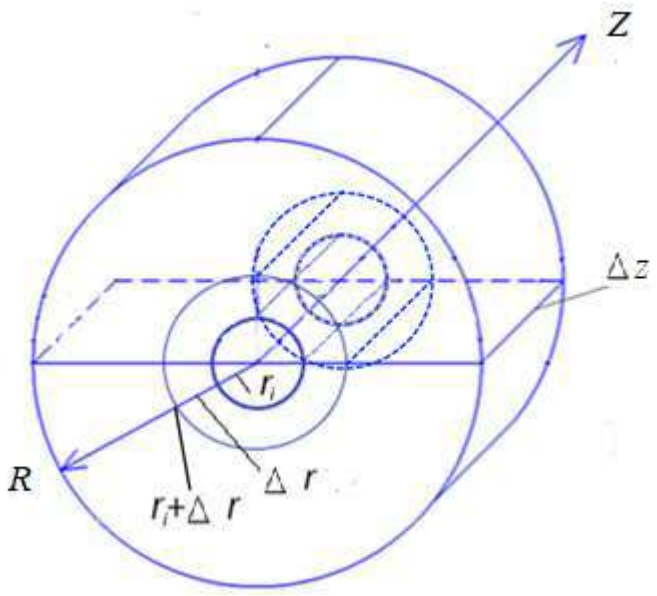


Рис. 8.20. Схема розбиття трубопроводу на ділянки

Розмір кожної ділянки (Δz) у напрямку осі трубопроводу (*Z*) постійний і визначається довжиною трубопроводу та кількістю розрахункових елементів, які розташовано вздовж осі *Z*. Ширина ділянки (Δr) вздовж осі *R* також постійна. Площа поверхні кожної кільцеподібної ділянки визначається залежно від її розташування вздовж осі *R*.

Розрахункову схему дисоціації гідрату метану в газопроводі з внутрішнім діаметром 100 мм і зовнішнім діаметром 120 мм показано на рис. 8.21. Основні вихідні дані: початкова температура зовнішнього середовища й усіх елементів газопроводу -5 °С, максимальна температура фазового переходу гідрату метану прийнята +0 °С (при таненні льоду). Часовий крок 2 с, розмір розрахункових стільників: Δz=500 мм уздовж горизонтальної осі та Δr=5 мм уздовж радіуса трубопроводу. Споживана потужність випромінювача 10 кВт, ККД=90 %. Результати розрахунку показані на рис. 8.22–8.25.

Одразу після ввімкнення випромінювача відбувається швидке нагрівання частини масиву ГГ у трубопроводі до температури дисоціації гідрату, рис. 8.22. Потім починається активна фаза дисоціації, рис. 8.23, яка поступово переміщується вздовж трубопроводу.

Рис. 8.21. Розрахункова схема розташування випромінювача НВЧ (полоскова лінія) у трубопроводі з гідратною пробкою

На рис. 8.22 показано температурний режим усередині циліндричного трубопроводу з внутрішнім діаметром 100 мм, котрий заповнено гідратом метану. Верхнє «плато» – це досягнута максимальна температура дисоціації гідрату. Оцифрування осі *r* відповідає відстані від центра трубопроводу в міліметрах. Сходинки на рівні шарів 55–60 мм відображають температурний режим стінок трубопроводу. Вони нагріваються менше, аніж гідрат, і втрачають більше теплоти в навколишнє середовище з температурою -5 °С (r=65 мм). Починаючи з відстані більше Z=5 м від джерела випромінення, температура зменшується за експоненційним законом, оскільки потужності об'ємних джерел на такій відстані вже недостатньо для швидкого нагрівання.

Розподіл маси гідрату в різні моменти часу показано на рис. 8.23. Оцифрування горизонтальної осі Z зі знаком «+» прийнято вправо від випромінювача, а зі знаком «-» – вліво від нього.

Аналіз результатів розрахунку, зображених на рис. 8.23, свідчить про високу інтенсивність дисоціації гідрату під впливом НВЧ-випромінення у початкові моменти часу. Після досягнення температури фазового переходу дисоціація відбувається в усьому розрахунковому об'ємі трубопроводу, проте з різною швидкістю. Після 10 годин роботи НВЧ-випромінювача ГГ-пробка була зруйнована на 6,5 м вправо та вліво від випромінювача. Після 20 годин роботи випромінювача зона повної дисоціації розширилася до ±14,5 м. Надалі інтенсивність дисоціації поступово сповільнюється, що викликано затуханням НВЧ-випромінення на більшій відстані, рис. 8.24.

Швидкість дисоціації гідрату спочатку швидко підвищується, а потім поступово зменшується з часом, рис. 8.25. Швидке зростання на початку пояснюється використанням частини енергії на прогрівання масиву ГГ і металевого трубопроводу. Максимальна швидкість дисоціації спостерігається за рахунок одночасного танення ГГ вправо та вліво від випромінювача. Після 6-ї години дисоціює лише ГГ справа від випромінювача (увесь гідрат зліва вже розтанув), і спостерігаємо поступове зменшення швидкості дисоціації, пов'язане зі збільшенням відстані від ГГ до випромінювача.

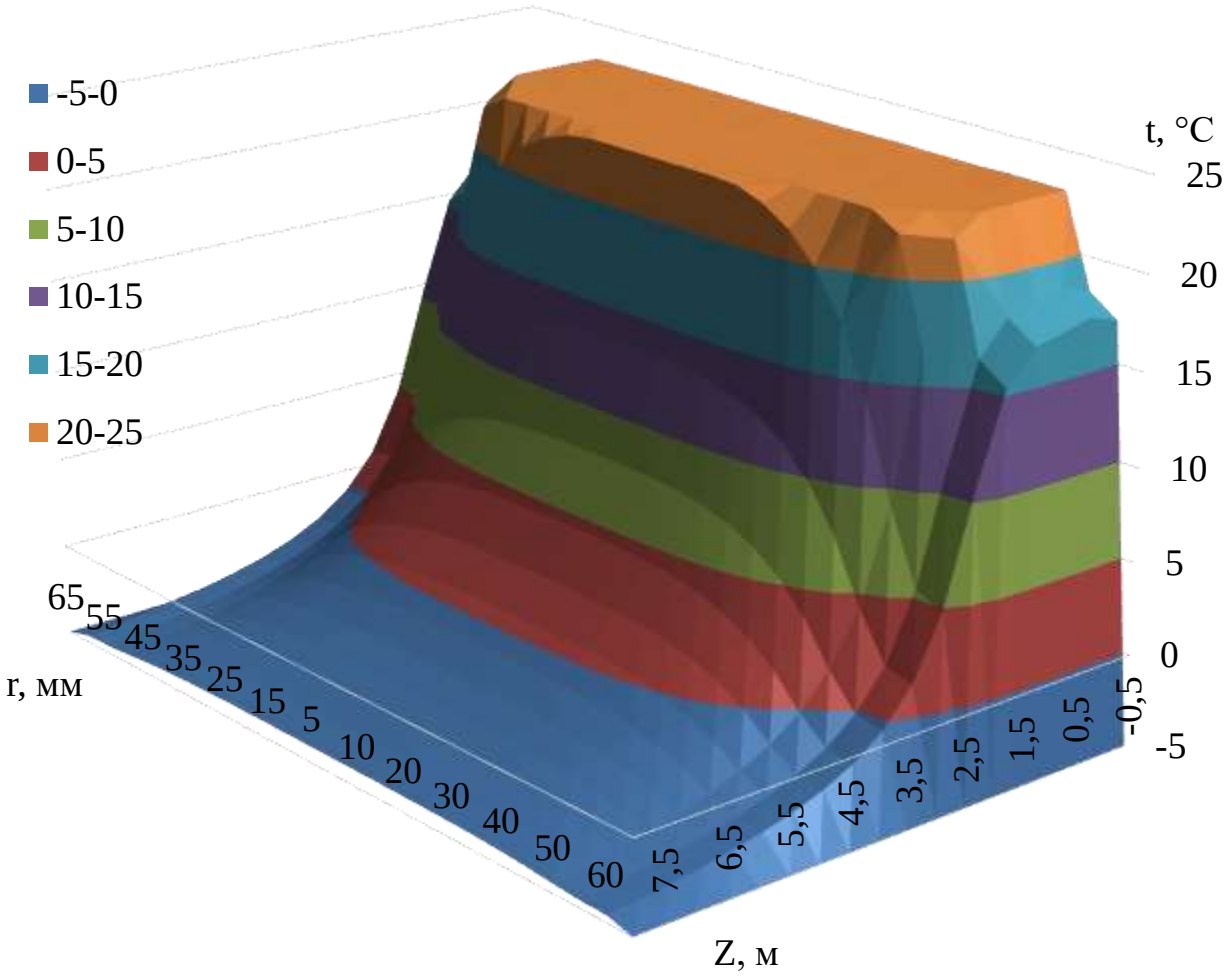


Рис. 8.22. Температурний режим (t) трубопроводу з гідратом через 1 годину після ввімкнення НВЧ-випромінення

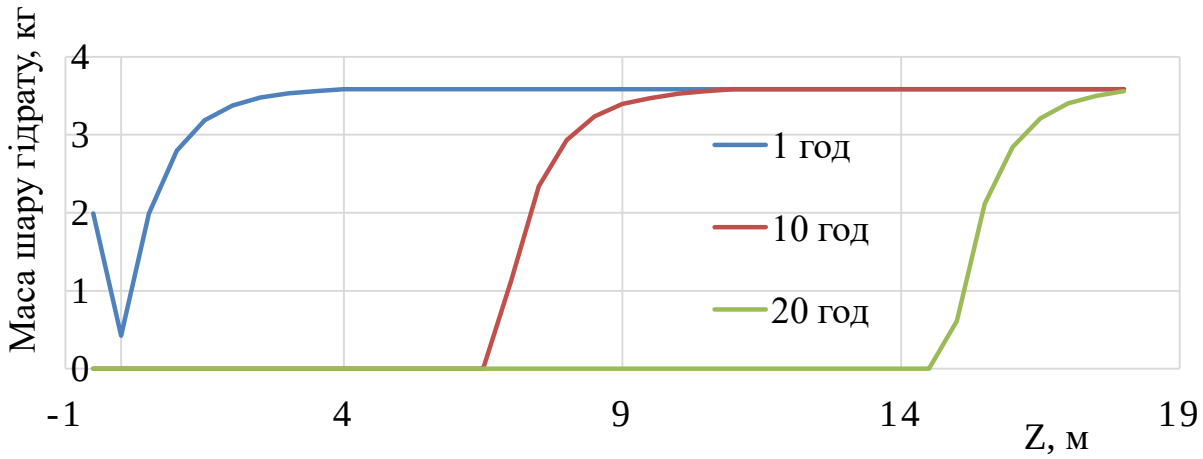


Рис. 8.23. Результати розрахунку розподілу мас гідрату в перерізі трубопроводу в різні моменти часу

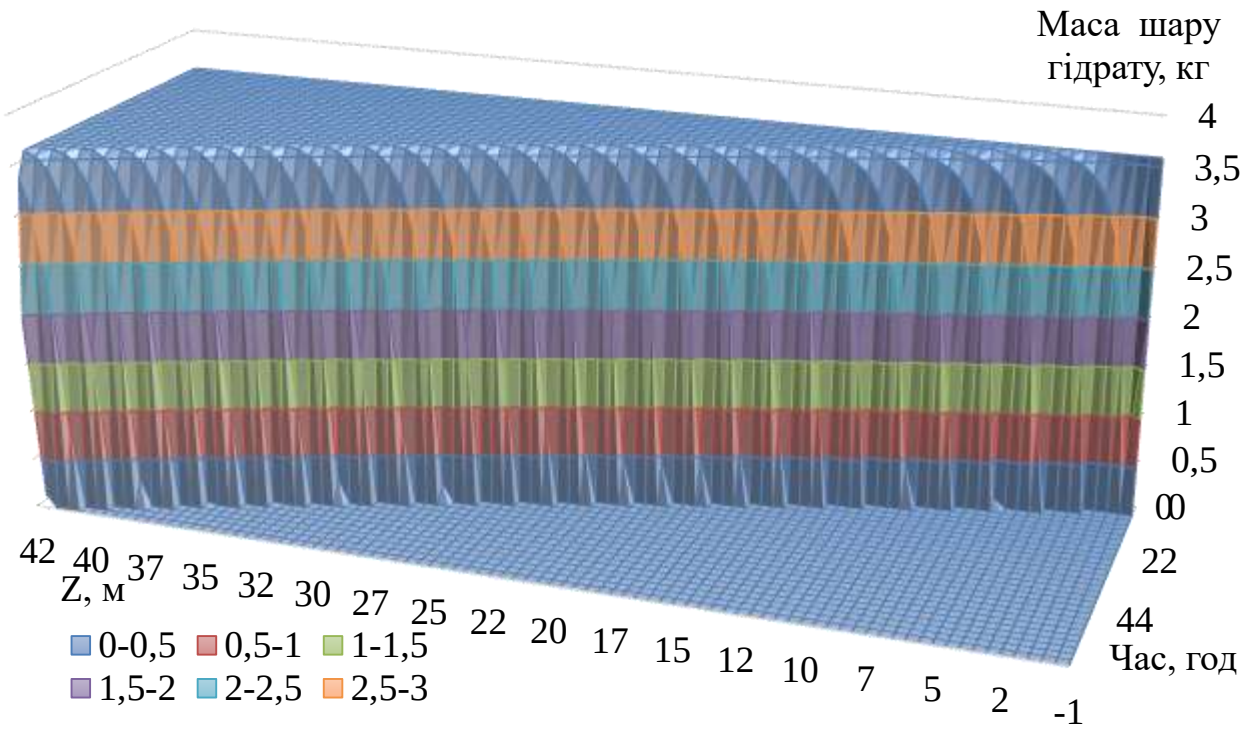


Рис. 8.24. Дисоціація гідрату в трубопроводі під впливом НВЧ-випромінення

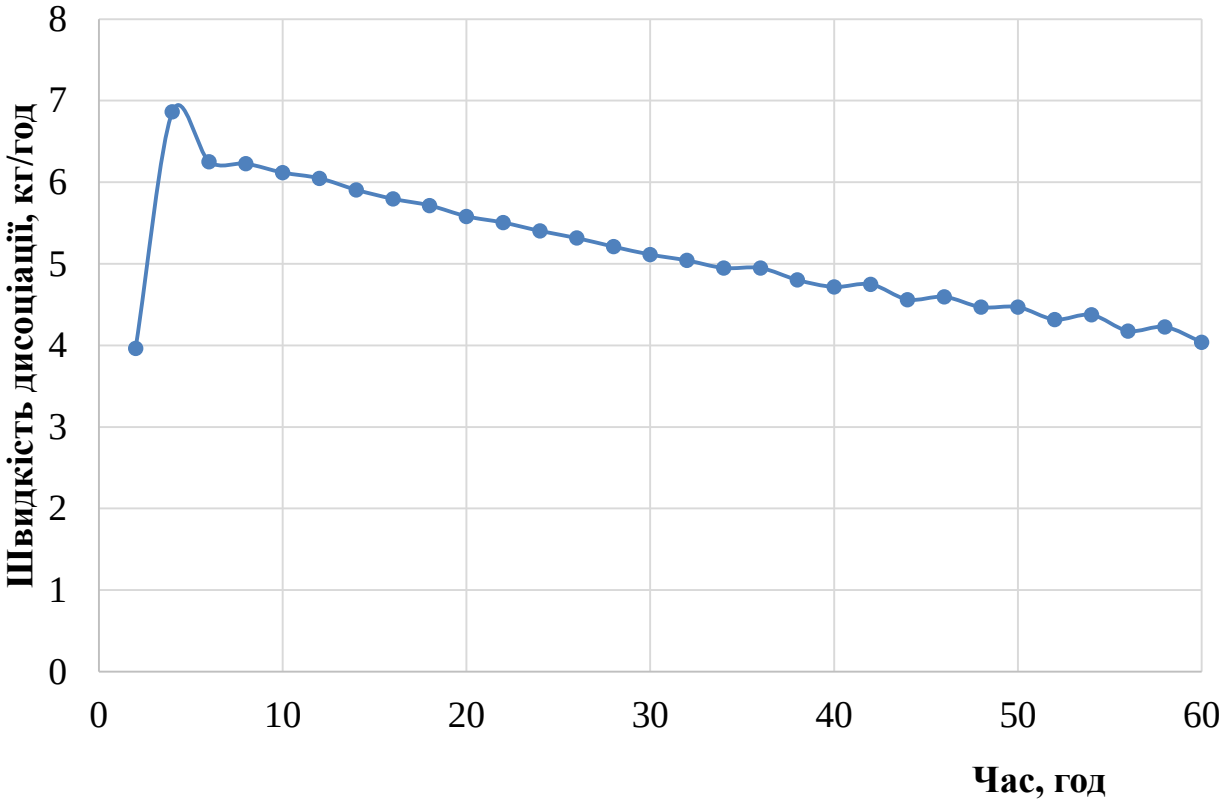


Рис. 8.25. Швидкість дисоціації гідрату в трубопроводі під впливом НВЧ-випромінення

Таким чином, виконані розрахунки показують підвищену ефективність руйнування гідратних пробок у газопроводах під впливом багатомодового НВЧ-випромінення. Для трубопроводу діаметром 100 мм ефективна зона дії випромінення становить ±120 м від точки підведення енергії. Ефективна тривалість дії випромінення 10–15 діб.

8.5. Висновки до розділу 8

З метою дослідження процесу дисоціації гідрату під впливом НВЧ електромагнітного випромінювання було проведено ряд натурних експериментів, розроблено математичну модель і виконано математичне моделювання дисоціації гідрату метану в газопроводі. Результати експериментальних досліджень дисоціації гідрату пропану дозволили з'ясувати:

1. Для дисоціації газогідрату характерною є обернено пропорційна залежність внутрішніх питомих джерел теплоти від об'єму матеріалу. Спостерігається падіння ККД НВЧ-випромінювача при зменшенні об'єму матеріалу в замкненому об'ємі.
2. Установлено, що об'ємні теплові джерела, які виникають усередині гідрату пропану під дією НВЧ-випромінення у 1,74 рази перевищують ці характеристики для льоду та снігу. Для великих об'ємів гідрату ККД установки для дисоціації ГГ за рахунок поглинання НВЧ ЕМ-поля на частоті 2,45 ГГц у середньому становить 91 %.

3. Розроблено математичну модель дисоціації газогідрату в трубопроводі круглого поперечного перерізу, яка враховує неоднорідність розміщення газогідрату, багатомодовість ЕМ-випромінення, функціональну залежність стоків теплоти у газогідраті від його температури. Запропонована математична модель ураховує підведення енергії згасаючих ЕМ-хвиль у вигляді теплоти як до внутрішньої поверхні трубопроводу (поверхневі джерела теплоти), так і до газогідрату (об'ємні джерела теплоти). Для виконання розрахунків за запропонованою математичною моделлю розроблено комп'ютерну програму.

4. Результати математичного моделювання процесу дисоціації гідрату метану у трубопроводі діаметром 100 мм показали, що при застосуванні багатомодового режиму транспортування ЕМ-хвиль по газопроводу з випромінювача потужністю 10 кВт можна усунути ГГ-пробку загальною довжиною до 250 м протягом 14 діб. Запропонований метод багатомодового НВЧ-випромінення для оперативного усунення газогідратних пробок у сталевих газопроводах можна рекомендувати до застосування як самостійно, так і в комплексі з іншими заходами.

У роботі [8.9] автором наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень тепломасообмінних процесів руйнування газогідратних пробок в газопроводах за допомогою надвисокочастотного багатомодового електромагнітного випромінення.

Список використаних джерел до розділу 8

8.1. Диденко А.Н. СВЧ-энергетика / А.Н. Диденко, Б.В. Зверев – М.: Наука, 2000. – 264 с.

8.2. Вайштейн Л.А. Электромагнитные волны / Л.А. Вайштейн – М.: Радио связь, 1988. – 440 с.

8.3. Матвеев А.Н. Электродинамика / А.Н. Матвеев. – 2-е изд. перераб. и доп. – Москва: Высшая школа, 1980. – 384 с.

8.4. Справочник по элементам радиоэлектронных устройств; Под ред. В.Н. Дулина, М.С. Жука. – М.: Энергия, 1977. – 576 с.

8.5. Балабанов В.Т. О борьбе с отложениями парафина в лифтовых трубах скважин Усинского месторождения // Нефтепромысловое дело. – М.: ВНИИОЭНГ, 1979. – №8. – С.34-36.

8.6. Рамо С. Поля и волны в современной радиотехнике / С. Рамо, Дж. Уиннери – М.-Л.: Гостехиздат, 1950. – 625 с.

8.7. Ширман Я.Д. Радиоволны и объемные резонаторы / Я.Д. Ширман – М.: Связьиздат, 1959. – 379 с.

8.8. Измерения на миллиметровых и субмиллиметровых волнах: Методы и техника / Р.А. Валитов, С.Ф. Дюбко, Б.И. Макаренко и др. – М.: Радио и связь, 1984. – 296 с.

8.9. Abdullah N. Decomposition of Hydrates under the Action of Ultrahigh-Frequency Radiation / N. Abdullah, B. Kutnyi, M. Leshchenko, L. Shumska // International Journal of Engineering and Technology(UAE). – 2018. – Vol. 7, № 4(8). – P.7–16.

ВИСНОВКИ

1. На основі застосування дифузійних процесів розроблено математичну модель гідратоутворення на міжфазній поверхні газової бульбашки, яка враховує фазовоперехідні та теплообмінні процеси у рідині, на міжфазній поверхні та у газовій фазі. Для розрахунку термодинамічних процесів осцилюючої газової бульбашки розроблено комп'ютерну програму, робота якої ґрунтується на розв'язку систем диференційних рівнянь методом Рунге-Кутта зі змінним часовим кроком та методі скінчених елементів з можливістю динамічного згущення сітки. Для розв'язку задачі Стефана застосовано метод ловлення фронту у вузлі зі змінними теплофізичними характеристиками.

2. Аналіз результатів чисельного моделювання фазовоперехідних процесів на поверхні осцилюючої бульбашки підтвердив коректність роботи математичної моделі. Експериментально доведено існування резонансу бульбашок на частотах, які розраховано за допомогою розробленої математичної моделі. Вперше визначено та проаналізовано термодинамічні параметри газових бульбашок в умовах резонансу, який створено шляхом підведення енергії зовнішніх акустичних коливань. Встановлено періоди кристалізації та дисоціації газогідрату на міжфазній поверхні осцилюючих бульбашок. Вперше отримано новий вид бульбашок – «мультибульбашку», яка дозволяє збільшити площу міжфазної поверхні у 40 – 60 разів.

3. На основі експериментальних досліджень отримано кількісний опис питомого масообміну в умовах гідратоутворення: для режиму вільної дифузії, при дії повільних та швидкісних мішалок. Встановлено, що головними чинниками інтенсифікації масообміну при гідратоутворенні є: збільшення площі міжфазної поверхні, інтенсифікація відбору теплоти з зони реакції та руйнування газогідратної кірки. За допомогою експериментальних досліджень доведено, що застосування ПАР дозволяє інтенсифікувати процес гідратоутворення за рахунок збільшення площі міжфазної поверхні бульбашок газу в рідині.

4. Встановлено, що газова бульбашка має два періоди гідратоутворення: період початкового прогрівання і період стабільної температури. Максимальна швидкість утворення гідратів спостерігається у період прогрівання газу в бульбашці, проте цей період має малу тривалість. Основна частина гідрату утворюється в періоді стабільної температури за рахунок відведення теплоти у зовнішні шари рідини. Зниження температури газу в бульбашці інтенсифікує процес гідратоутворення, проте має свою межу, при якій починається обмерзання міжфазної поверхні. Результати математичного моделювання показують, що у різних вуглеводневих газів процес гідратоутворення відбувається схожим чином, але з різною швидкістю. При рівності розміру бульбашок та перепаду температур швидкість утворення гідрату метану приблизно у 8 разів більша, аніж у пропану, і в 9 разів більша, ніж в ізобутану.

5. Розроблено методику розрахунку барботажного апарату з щілястою насадкою для отримання газогідрату. Зібрано дослідну установку такого апарату та виконано експериментальні дослідження для умов синтезу гідрату пропану. Запропоновано коефіцієнт оптимізації тепло- і масообмінних процесів на міжфазній поверхні де відбувається синтез газогідрату. Експериментальні дослідження гідратоутворення в барботажному режимі дозволили оптимізувати синтез газогідрату та встановити кількісні зв’язки впливу термобаричних умов та концентрації ПАР на його газовміст.

6. Вперше встановлено нелінійний характер розподілу температур у глибині дисоціюючого газогідратного масиву та з’ясовано його теплофізичну природу. Розроблено математичну модель для розрахунку розкладання газових гідратів в нерівноважних умовах. Запропоновано критерій дисоціації газових гідратів, який описує подібність температурних полів біля поверхні ГГ та у глибині ГГ масиву. Вперше встановлено, що причиною ефекту самоконсервації газогідратів є дія внутрішніх стоків теплоти, які виникають при частковій дисоціації газогідрату. Розкрито залежності, які визначають умови виникнення явища самоконсервації. Розроблено двовимірну математичну модель дисоціації ГГ

блока довільної форми та створено комп’ютерну програму для виконання розрахунків.

7. Експериментальним шляхом встановлено закономірності дисоціації газогідратного масиву в умовах опромінення НВЧ електромагнітним випромінюванням. Розроблено математичну модель дисоціації газогідрату у трубопроводі круглого поперечного перерізу яка враховує неоднорідність розміщення газогідрату, багатомодовість ЕМ випромінення, функціональну залежність стоків теплоти у газогідраті від його температури. Для виконання розрахунків за запропонованою математичною моделлю розроблено комп’ютерну програму. Доведено переваги застосування багатомодового режиму НВЧ випромінення для оперативного усунення газогідратних пробок у сталевих газопроводах.

8. Розробки, наведені у дисертації, використані у навчальному процесі кафедри теплогазопостачання, вентиляції та теплоенергетики Полтавського національного технічного університету імені Юрія Кондратюка, кафедри будівництва та енергоефективних споруд Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, у наукових розробках Полтавської гравіметричної обсерваторії інституту геофізики імені С. І. Субботіна НАН України та Полтавському відділенні бурових робіт Укрбургазу (додаток И).

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

Монографії

1. Кутний Б.А. Термодинамічні основи синтезу газових гідратів: монографія. Івано-Франківськ: видавництво ІФНТУНГ, 2019. – 230 с. ISBN 978-966-694-337-1.

2. Kutny B. Optimization of centralized heat supply of buildings in conditions of program supply of heat / B. Kutny // The special aspects energy and resource saving / B.Kutny. – Oradea: Oradea University Press, 2015. – P. 123–163. ISBN 978-606-10-1625-9.

Статті у фахових виданнях

3. Kutnyi B. Results of experimental studies into the dynamics of mass-exchange processes during synthesis of propane hydrate. / B. Kutnyi, A. Pavlenko, Y. Holik // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2019. №4/6 (100). P.16–24. 10.15587/1729-4061.2019.174555.

4. Pavlenko A. Research into resonance phenomena in gas-vapor bubbles / A. Pavlenko, B. Kutnyi, T. Kugaevska // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. №1/5 (91). P. 39–47.

5. Pavlenko A. A study of phase transition processes features in liquid-gas systems/ A. Pavlenko, B. Kutnyi, N. Abdullah // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. №4/5 (88). P. 43–50.

6. Pavlenko A. Study of the effect of thermobaric conditions on the process of formation of propane hydrate / A. Pavlenko, B. Kutnyi, Yu. Holik // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. №5/5 (89). P. 43–50.

7. Павленко А.М. Аналіз умов утворення і дисоціації газових гідратів/ А.М. Павленко, Б.А. Кутний, Н.М. Абдуллах // Вісник приазовського державного технічного університету. Серія: Технічні науки. 2017. Вип.34. С.60–68.

8. Кутний Б. А. Аналіз впливу розміру газопарової бульбашки на процес гідратоутворення / Б. А. Кутний, А. М. Павленко, Н. М. Абдуллах // Холодильна техніка та технологія. Розділ 2. Енергетика та енергозбереження. 2017. Т.53, №3. С. 21–28. ISSN: 2409-6792

9. Kutniy B. Mathematical modeling of the thermodynamic process gas-steam bubbles/ B.A. Kutniy, A.M. Pavlenko // Academic journal Series: Industrial machine

building, civil engineering. Poltava: PoltNTU, 2018. Is. 1 (50). P. 220 – 226. ISSN 2409-9074

10. Abdullah N. Influence of external factors on the process of hydrates development in laboratory conditions / N. Abdullah, B. Kutnyi // Technology audit and production reserves. 2018. №4/1(42). P.39–45. ISSN 2226-3780

11. Кутний Б. А. Математичне моделювання фазовоперехідних процесів у газо-рідинних системах / Б. А. Кутний, А. М. Павленко // Енергетика: економіка, технології, екологія: науковий журнал. 2018. № 4. С. 105–114.

12. Kutniy B.A. Calculation of phace change heat accumulator in complex of energy efficient ventilation system/ B.A. Kutniy, B.R. Novakh // Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Academic journal. Series: Industrial Machine Building, Civil Engineering. 2019. Вип. 1 (52). P.191–196.

13. Кутний Б.А. Засипка як насадка для регенеративного теплоутилізатора витяжного повітря / Б.А.Кутний //Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПолтНТУ, 2014. Вип. 3 (42). С. 141 – 147.

14. Кутний Б.А. Математична модель тепловологісного режиму стінки зі змінними теплофізичними характеристиками / Б.А. Кутний, А.О. Борисюк // Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПолтНТУ. 2013. Т.2. Вип. 1 (36). С. 3–9.

15. Кутний Б.А. Застосування математичної моделі теплопровідної стінки зі змінними теплофізичними характеристиками/ Б.А. Кутний, Б.М. Федяй //Збірник наукових праць. Серія: галузеве машинобудування, будівництво / Полт. нац. техн. ун-т ім. Юрія Кондратюка. Полтава: ПолтНТУ, 2011. Вип. 2(30). С. 214 – 218.

16. Борщ О.Б. Розрахунок нестаціонарного теплового режиму огороджувальних конструкцій печі для випалювання цегли/ О.Б. Борщ, Б.А. Кутний // Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2011. Вип.64. С.287–292.

17. Кутний Б.А. Нестаціонарний тепловий режим щілястих матеріалів з урахуванням повітропроникнення // Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПолтНТУ, 2009. Вип.2 (24). С.201–207.

18. Кутний Б.А. Визначення швидкості танення снігу на покрівлі / Б.А. Кутний, І.В. Молька // Сучасне промислове та цивільне будівництво. Донецьк: ДонНАБА, 2009. Том 5, №4. С. 173–178.

19. Кутний Б.А. Математична модель теплопровідної стінки зі змінними теплофізичними характеристиками/ Б.А. Кутний, О.Б. Борщ // Комунальне господарство міст: Науково-техн. зб. Харків: ХНАМГ, 2011. Вип. 97. С.149–155.

20. Кутний Б.А. Аналіз особливостей розрахунку нестаціонарних теплових режимів огороджувальних конструкцій // Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПолтНТУ, 2008. Вип.21. С.106–111.

21. Кутний Б.А. Приведення багатошарових огороджуючи конструкцій до одношарових для розрахунку нестаціонарних теплових режимів // Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПДТУ, 2002. Вип.8. С.97–99.

22. Кутний Б.А. Нестаціонарний тепловий режим огороджуючих конструкцій із повітряним прошарком// Збірник наукових праць. Серія: Галузеве машинобудування, будівництво. Полтава: ПДТУ, 2001. Вип.7. С.107–110.

23. Кутный Б.А. Нестационарный тепловой режим многослойных ограждающих конструкций// Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2001. Вип.12. С.65–70.

Публікації, що входять до міжнародних наукометричних баз

24. Kutnyi B. Thermophysical-based effect of gas hydrates self-preservation / B. Kutnyi, A. Pavlenko, H. Koshlak // Rocznik Ochrona Srodowiska. 2020. Vol. 22, №1. P.11–23. ISSN 1506-218X.
URL http://ros.edu.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=806:001-ros-v22-r2020&catid=57&lang=pl&Itemid=299

25. Abdullah N. Decomposition of Hydrates under the Action of Ultrahigh-Frequency Radiation / N. Abdullah, B. Kutnyi, M. Leshchenko, L. Shumska. // International Journal of Engineering & Technology. 2018. №7 (4.8). P. 7–16. DOI:10.14419/ijet.v7i4.8.27206,

URL https://www.sciencepubco.com/index.php/ijet/article/view/27206

26. Kutnyi B.A. Termotechnical characteristics determination of enclosing structures for hydrates storage / B.A. Kutnyi // International Journal of Engineering & Technology. 2018. №7 (3.2). P.510–515.

https://www.sciencepubco.com/index.php/ijet/article/view/14580/5929

27. Kutnyi B. Experimental researches of the mass-exchange processes dynamics in the propane hydrate synthesis/ B. Kutnyi, A. Pavlenko // Journal of New Technologies

in Environmental Science. 2019. Vol.3, №2. P.76–83. (ISSN 2544-7017 www.jntes.tu.kielce.pl Kielce University of Technology).

28. Pavlenko A. The phenomenon of resonance in gas-steam bubbles / A. Pavlenko, B. Kutnyi, N. Abdullah // Journal of New Technologies in Environmental Science. 2017. №2. P.52–60. (ISSN 2544-7017 www.jntes.tu.kielce.pl Kielce University of Technology) http://www.jntes.tu.kielce.pl/wp-content/uploads/2018/04/2.2.pdf

29. Kutnyi B. Main features of gas hydrates / B. Kutnyi, A. Nashvan // Journal of New Technologies in Environmental Science. 2017. Vol.1, №4. P.165–170. (ISSN 2544-7017 www.jntes.tu.kielce.pl Kielce University of Technology) http://www.jntes.tu.kielce.pl/wp-content/uploads/2018/04/No-4-2017.pdf

30. Kutniy B.A., Pavlenko A.M. Calculation of heat transfer in fluid around gas-vapour bubbles / Collection of scientific articles «Energy, energi saving and rational nature use», Radom Poland, 2016. №1 (6). P.44–52. ISBN 978-83-7351-808-7 / ISSN 2409-658X

31. Kutniy B.A. Mathematical model decomposition of gas hydrates / Collection of scientific articles «Energy, energi saving and rational nature use». Radom Poland. 2015. №2 (5). P.98–105. ISBN 978-83-7351-800-1 / ISSN 2409-658X

32. Kutniy B.A. Calculation of non-stationary thermal modes two-dimensional elements / Collection of scientific articles «Energy, energi saving and rational nature use». Radom Poland. 2015. №1 (4). P.93–100. ISBN 978-83-7351-471-3 / ISSN 2409-658X.

Патенти

33. Патент на винахід 121772 UA, МПК B01F 3/04, C10L 3/10. Спосіб отримання газових гідратів у лабораторних умовах / Абдуллах Н.М., Кутний Б.А. - № a 2017 11859; Заявл. 04.12.2017; Опубл. 27.07.2020, Бюл.№14.

34. Патент на корисну модель 125003 UA, МПК B01F 3/04, C10L 3/10. Установка для отримання газових гідратів у лабораторних умовах / Абдуллах Н.М., Кутний Б.А. - № u 2017 11833; Заявл. 04.12.2017; Опубл. 25.04.2018, Бюл.№8.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

35. Кутний Б.А. Теплопередача в рідині, яка оточує осцилюючу газопарову бульбашку / Б.А. Кутний, А.М. Павленко, Н.М. Абдуллах // Матеріли II Міжнародної науково-технічної конференції "Газогідратні технології у гірництві;

нафтогазовій справі; геотехніці та енергетиці", 09-11 листопада 2016 р. Дніпро, 2016. С. 22–23.

36. Абдуллах Н.М. Дисоціація гідратів в умовах дії високочастотного випромінення // Н.М. Абдуллах, Б.А. Кутний // XI Міжнародна конференція 20-21 грудня 2018р. «Проблеми і перспективи розвитку академічної та університетської науки». Полтава: ПолтНТУ. 2018. С. 163–166.

37. Кутний Б. Резонансні явища газопарових бульбашок/ B.A. Kutnyi // Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering: II Miedzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna. Kielce (Polska): Politechnika Świętokrzyska. 2017. P. 100–107.

38. Кутний Б.А. Дослідження утворення гідрату у лабораторних умовах / Б.А. Кутний, Н.М. Абдуллах // X Міжнародна конференція 6-8 грудня 2017р. «Проблеми і перспективи розвитку академічної та університетської науки». Полтава: ПолтНТУ. 2017. С. 201–208.

39. Кутний Б.А. Розкладання газових гідратів в умовах дії надвисокочастотного випромінення / Б.А. Кутний, Н.М. Абдуллах // Збірник наукових праць I Міжнародної науково-практичної конференції «Technology, Engineering and Science – 2018», 24-25 жовтня 2018р., Лондон. 2018. С. 236–238.

40. Кутний Б.А. Визначення теплотехнічних характеристик огороджуючих конструкцій сховищ для зберігання гідратів // I міжнародна азербайджано-українська конференція, 24-25 травня 2018 р., м. Баку. С. 74–76.

41. Кутний Б.А. Результати експериментальних досліджень дифузійних процесів при синтезі гідрату пропану // Газогідрати та інші альтернативні джерела газу: Матеріали III Міжнародної науково-технічної конференції. Івано-Франківськ, 2018. С. 22–25.

42. Kutnyi B. Experimental researches of the mass-exchange processes dynamics in the propane hydrate synthesis / B. Kutnyi, A. Pavlenko //Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering: III International Scientific-Technical Conference. Kielce (Poland): Politechnika Świętokrzyska. 2019. P. 68.

43. Kutnyi B. Thermophysical-based effect of self-preservation gas hydrates / B. Kutnyi, A. Pavlenko // Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering: IV International Scientific-Technical Conference. Kielce (Poland): Politechnika Świętokrzyska. 2020. P. 21–22.

Додаток Б

Виведення рівняння Релея-Плассета

Розглянемо сферичну бульбашку радіусом *R(t)* (тут *t* – час) у необмеженому об'ємі рідини. Температура та тиск у рідині на безкінечному віддаленні від бульбашки відомі. Нехай густина рідини (ρ_L) постійна. Будемо вважати, що її динамічна в'язкість (ϑ_L) також постійна й однакова в будь-якій точці рідини. Нехай температура і тиск усередині бульбашки однорідні. Такі спрощувальні припущення виправдані при відносно невеликих швидкостях руху бульбашки.

Будемо досліджувати залежність радіуса бульбашки від часу *R(t)*. Позначимо через ***r*** положення точки рідини відносно бульбашки (див. рис. Б.1). Визначимо стан рідини в заданій точці за допомогою тиску *p(r,t)*, радіальної швидкості *u(r,t)* та температури *T(r,t)*.

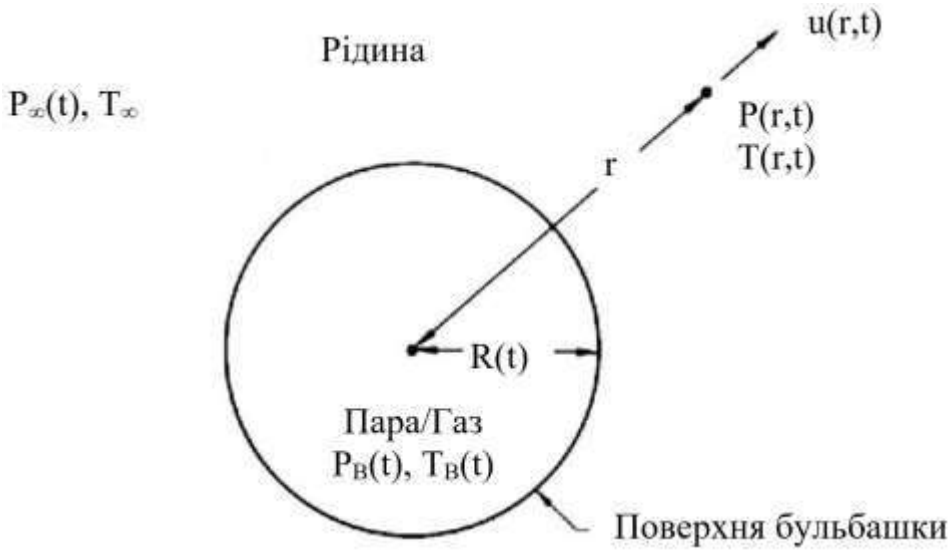


Рис.Б.1. Схематичне зображення сферичної бульбашки в безкінечному середовищі рідини: R(t) – радіус бульбашки; *r* – відстань від центра кульки до точки рідини; P(r,t), T(r,t), u(r,t) – тиск, температура і швидкість рідини; $P_\infty(t)$, T_∞ – тиск і температура середовища на безкінечній відстані від бульбашки

Для різних радіусів сфер, через які тече однакова маса рідини, з закону збереження мас випливає така рівність:

$$u_{(r_1)}r_1^2 = u_{(r_2)}r_2^2. \qquad (Б.4)$$

Оскільки зміна радіуса відбувається безперервно у часі, замінимо $u(r_1)$ на $u(r,t)$. Для поверхні бульбашки радіусом $R(t)$ позначимо величину $F_{(t)} = u_{(R,t)}R_{(t)}^2$ та одержимо

$$u_{(r,t)} = \frac{F_{(t)}}{r^2}. \qquad (Б.5)$$

Тут величина $F(t)$ пов'язана з $R(t)$ кінематичною граничною умовою на поверхні бульбашки. За умови відсутності випаровування та конденсації на межі поділу фаз $u(r,t)=dR/dt$, і, отже

$$F_{(t)} = R^2\frac{dR}{dt}. \qquad (Б.6)$$

Тоді, підставлячи у формулу (1.5), одержимо

$$u_{(r,t)} = \frac{1}{r^2}R^2\frac{dR}{dt}, \qquad (Б.7)$$

звідки можна знайти похідну за часом

$$\frac{du_{(r,t)}}{dt} = \frac{1}{r^2}\frac{dF}{dt} = \frac{1}{r^2}\left(R^2\frac{d^2R}{dt^2} + 2R\left(\frac{dR}{dt}\right)^2\right). \qquad (Б.8)$$

Формула $u(r,t)=dR/dt$ дає добре наближення, навіть коли на межі поділу фаз відбуваються фазові переходи (випаровування, конденсація).

Для прикладу розглянемо бульбашку, наповнену водяною парою. Нехай швидкість випаровування дорівнює швидкості збільшення об'єму бульбашки $4\pi R^2\frac{dR}{dt}$, і, таким чином, маса рідини, що випаровується за одиницю часу, складає

$$\frac{dm}{dt} = \rho_{v(T_B)}4\pi R^2\frac{dR}{dt}, \qquad (Б.9)$$

де $\rho_{v(T_B)}$ – густина насиченої пари при температурі T_B всередині бульбашки.

Ця маса пари дорівнює масі рідини, яка проходить через границю поділу фаз при випаровуванні або при конденсації. Отже, отримуємо швидкість рідини, що проходить через границю поділу, $\rho_{v(T_B)} 4\pi R^2 \frac{dR}{dt}\frac{1}{\rho_L}$. Якщо розділити цей вираз на площу поверхні кулі, одержимо додаткову зміну швидкості $\frac{\rho_{v(T_B)}}{\rho_L}\frac{dR}{dt}$ за рахунок масообміну при випаровуванні.

Тому

$$u_{(r,t)} = \frac{dR}{dt} + \frac{\rho_{v(T_B)}}{\rho_L}\frac{dR}{dt} = \left[1 + \frac{\rho_{v(T_B)}}{\rho_L}\right]\frac{dR}{dt} \qquad (Б.10)$$

і

$$F_{(t)} = \left[1 + \frac{\rho_{v(T_B)}}{\rho_L}\right] R^2 \frac{dR}{dt} \ . \qquad (Б.11)$$

У багатьох випадках, коли $\rho_{v(T_B)} << \rho_L$, наближене співвідношення (Б.6) дає добрі результати. Тому його часто застосовують для спрощення розрахунків.

Рівняння Нав'є–Стокса для руху в напрямку *r*

$$-\frac{1}{\rho_L}\frac{\partial P}{\partial r} = \frac{du}{dt} + u\frac{\partial u}{\partial r} - \nu_L\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial u}{\partial r}\right) - \frac{2u}{r^2}\right]. \qquad (Б.12)$$

Якщо рідина не в'язка (ν_L=0), то рівняння (Б.12) перетворюється в рівняння Ейлера

$$-\frac{1}{\rho_L}\frac{\partial P}{\partial r} = \frac{du}{dt} + u\frac{\partial u}{\partial r}. \qquad (Б.13)$$

Підставивши в це рівняння *u* з виразу (Б.5) $u_{(r,t)} = \frac{F_{(t)}}{r^2}$, отримаємо

$$-\frac{1}{\rho_L}\frac{\partial P}{\partial r} = \frac{1}{r^2}\frac{dF}{dt} - \frac{2F^2}{r^5}. \qquad (Б.14)$$

Після інтегрування рівняння (Б.14) за умови $r \to \infty \ i \ P \to P_\infty$ одержимо

$$\frac{P - P_\infty}{\rho_L} = \frac{1}{r}\frac{dF}{dt} - \frac{F^2}{2r^4} \ . \qquad (Б.15)$$

Якщо розглядати поверхневий шар рідини радіусом R, то з урахуванням рівняння (Б.6) отримаємо

$$\frac{P_{r=R}-P_{\infty}}{\rho_L}=R\frac{d^2R}{dt^2}+\frac{3}{2}\left(\frac{dR}{dt}\right)^2. \qquad \text{(Б.16)}$$

Визначимо поверхневий тиск ($P_{r=R}$). Поверхня бульбашки повинна задовольняти динамічну граничну умову. Уявімо границю бульбашки у вигляді безкінечно тонкої оболонки, котра має сегмент поділу фаз (рис. Б.2).

На границі бульбашки одночасно діють чотири сили: тиск газопарового середовища бульбашки (P_B), тиск рідини на границі ($P_{r=R}$), сила тертя у в'язкому середовищі (ΔP_T) та сила поверхневого натягу (ΔP_σ). Якщо на межі поділу фаз не відбувається випаровування чи конденсація, то ці сили збалансовані, а їх сума (незважаючи на знаки) повинна бути рівна нулю.

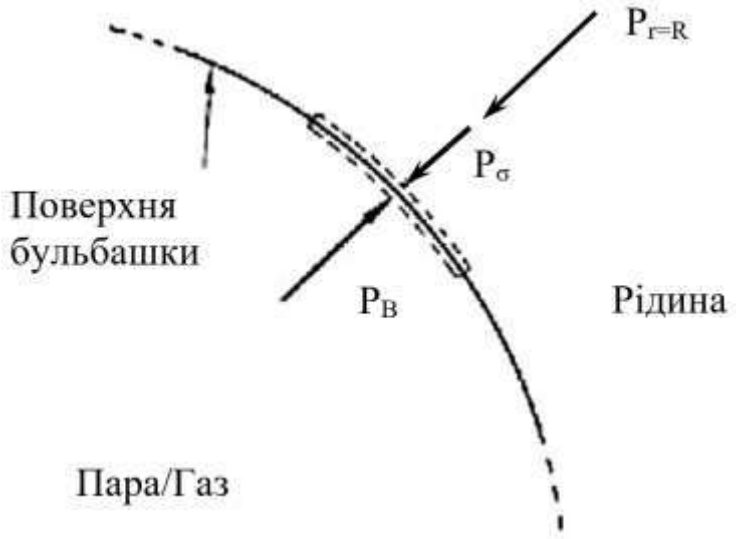


Рис.Б.2. Ділянка сферичної поверхні бульбашки

$$P_B=P_{r=R}+\Delta P_T+\Delta P_\sigma \qquad \text{(Б.17)}$$

Унаслідок зсуву паралельних шарів у рідині виникає сила тертя, яка спрямована протилежно до напряму переміщення цих шарів. Згідно із законом Ньютона, така сила пропорційна зміні швидкості цих шарів рідини

$$P_T=\pm\mu\frac{du}{dr}, \qquad \text{(Б.18)}$$

де $\mu-$ динамічна в'язкість рідини, м^2/с. Підставивши в рівняння (Б.18) значення $F_{(t)}$ з формули (Б.6), отримаємо

$$P_T = \frac{2\mu}{R}\frac{dR}{dt}.$$

Оскільки сила тертя протидіє руху стінки бульбашки одночасно з протилежних сторін, можна записати

$$\Delta P_T = 2P_T. \qquad (Б.19)$$

З формули Лапласа тиск безкінечно тонкої плівки сферичної форми

$$\Delta P_\sigma = \frac{2\sigma}{R}. \qquad (Б.20)$$

Тоді баланс сил на поверхні бульбашки визначається рівнянням

$$P_B = P_{r=R} + \frac{4\mu_L}{R}\frac{dR}{dt} + \frac{2\sigma}{R}. \qquad (Б.21)$$

Розділимо це рівняння на густину води

$$\frac{P_B - P_{r=R}}{\rho_L} = \frac{4\nu_L}{\rho_L R}\frac{dR}{dt} + \frac{2\sigma}{\rho_L R}. \qquad (Б.22)$$

Ураховуючи, що кінематична в'язкість

$$\mu_L = \frac{\nu_L}{\rho_L}, \qquad (Б.23)$$

одержимо

$$\frac{P_B - P_{r=R}}{\rho_L} = \frac{4\mu_L}{R}\frac{dR}{dt} + \frac{2\sigma}{\rho_L R}. \qquad (Б.24)$$

Підстановка значення для поверхневого тиску

$$P_{r=R} = P_B - \rho_L\left(\frac{4\mu_L}{R}\frac{dR}{dt} + \frac{2\sigma}{\rho_L R}\right) \qquad (Б.25)$$

в рівняння (Б.16) дає загальне рівняння динаміки бульбашки Релея–Плессета

$$\frac{P_{B(t)} - P_{\infty(t)}}{\rho_L} = R\frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2}\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 + \frac{4\mu_L}{\rho_L R}\frac{dR}{dt} + \frac{2\sigma}{\rho_L R}. \qquad (Б.26)$$

Додаток В

Таблиця В.1.

Коефіцієнти дифузії окремих газів у газовому середовищі

Дифундуючий газ	**Температура, К**	**Тиск, МПа**	**Коефіцієнт дифузії, м²/с**	**m**
Водень	273	0,1	$0{,}7\cdot10^{-4}$	1,7
Водяна пара	273	0,1	$0{,}277\cdot10^{-4}$	1,8
Метан	273	0,1	$0{,}206\cdot10^{-4}$	1,76
Етан	273	0,1	$0{,}121\cdot10^{-4}$	2,0
Пропан	297.8	0,1	$0{,}156\cdot10^{-4}$	2,0
Ізобутан	273	0,1	$0{,}0819\cdot10^{-4}$	2,0
Н-бутан	273	0,1	$0{,}075\cdot10^{-4}$	2,0
Діоксид вуглецю	273	0,1	$0{,}138\cdot10^{-4}$	1,8

Таблиця В.2.

Коефіцієнти молекулярної дифузії газів у воді в інтервалі температур t=0÷50°С

Газ	$D_0 \cdot 10^9$, **м²/с**	k
Метан	0,95	0,028
Етан	0,84	0,029
Пропан	0,77	0,026
Н-бутан	0,52	0,032
Діоксид вуглецю	1,01	0,025
Сірководень	1,19	0,016

Таблиця В.3.

Коефіцієнт абсорбції Бунзена при різних температурах

Газ	Об’єм газу (приведений до 0°С і тиску 1бар), поглинутий одиницею об’єму рідини при парціальному тиску газу 1 бар					
	0	**5**	**10**	**15**	**20**	**25**
Сірководень	4,670	3,977	3,399	2,945	2,582	2,282
Діоксид вуглецю	1,713	1,424	1,194	1,019	0,878	0,759
Метан	0,0556	0,0480	0,0418	0,0369	0,0331	0,0301
Етан	0,0987	0,0803	0,0656	0,0550	0,0472	0,0410
Пропан	0,065	–	–	–	0,039	–
Н-бутан	0,032	–	–	–	0,034	–
Ізобутан	0,031	–	–	–	0,033	–

Таблиця В.4.

Теплота розчинення газів у воді

Газ	Теплота розчинення, кДж/моль	Газ	Теплота розчинення, кДж/моль
H_2S	20,8	H_2	6,4
CO_2	23,8	Br_2	33,8
CH_4	20,1	N_2	15,7
C_2H_6	27,7	O_2	17,7

Додаток Г

Таблиця Г.1

Густина води залежно від її температури

t, °C	ρ, кг/м^3	t, °C	ρ, кг/м^3
0	999,87	16	998,97
4	1000,00	17	998,80
5	999,99	18	998,62
10	999,73	19	998,43
15	999,13	20	998,23

Таблиця Г.2

Характеристики вуглеводневих газів

Гази	Молекулярна маса, г/моль	Густина при 0°С і тиску 0,1 МПа, кг/м^3
Метан	16,043	0,717
Етан	30,070	1,357
Пропан	44,097	2,019
Ізобутан	58,124	2,668
Н-бутан	58,124	2,703

Таблиця Г.3

Параметри двигуна за експериментальними даними

Напруга, В	Оберти, об/хв	Потужність, Вт
1,4	13	0,0196
1,42	13,3	0,0202
2,93	35,95	0,086
2,95	36,25	0,087
4,35	57,25	0,189
4,45	58,75	0,198
5,77	78,55	0,333
5,85	79,75	0,342

Таблиця Г.4.

Експериментальне визначення поверхневого натягу сталагмометричним методом

Концентрація ПАР, %	Середній час падіння 30 крапель, с	Поверхневий натяг, Н/м
0	53	0,073
0,04	26	0,036
0,08	20	0,028
0,12	18	0,025
0,16	17	0,023
0,20	15	0,021

Додаток Д

Апроксимації та константи теплофізичних величин

Динамічна в’язкість води, Па·с,

$$\mu_r = \frac{0{,}0017865}{1 + 0{,}0347\, t_r + 0{,}000221\, t_r^2},$$

де t_r – температура рідини, °С.

Густина води в інтервалі температур 0÷40°С, кг/м^3,

$$\rho_r = \frac{1000}{1 + 0{,}0000065(t_r - 4)^2}.$$

Густина води в інтервалі температур 40÷100°С, кг/м^3,

$$\rho_r = \frac{1000}{1 + 0{,}000022(t_r - 4)^{1{,}66}}.$$

Коефіцієнт поверхневого натягу на межі «вода–повітря», Н/м,

$$\sigma_r = 0{,}131\left(1 - \frac{273 + t_r}{647{,}2}\right).$$

Парціальний тиск водяних парів на лінії насичення, Па,

$$P_w = 620e^{18{,}9\left(1 - \frac{273}{T}\right)}.$$

Температура точки роси, °С,

$$t_s = 273\left(\frac{1}{1 - \frac{ln(P_w/620)}{18{,}9}} - 1\right).$$

Теплота фазового переходу «вода–водяна пара», Дж/кг,

$$r_w = 1000\left(3180 + 2{,}5\left(273 + t_{r(x=R)}\right)\right).$$

Теплота розчинення повітря у воді, Дж/кг,

$$r_{ra} = 1000\left(549 - 6{,}3 t_{r(x=R)}\right).$$

Теплофізичні параметри, які є константами або відносно мало змінюються у межах розрахункового діапазону термобаричних умов, у математичній моделі прийнято постійними. Константи:

– універсальна газова постійна R_μ=8314 Дж/(кмоль·К);

– молекулярна маса води μ_w=18,015 кг/кмоль;

– молекулярна маса повітря μ_a=28,96 кг/кмоль;

– теплопровідність води λ_r=0,57 Вт/(м·°С);

– питома теплоємність води c_r=4187 Дж/(кг·°С);

– питома теплоємність водяної пари c_w=1864,4 Дж/(кг·°С);

– питома теплоємність повітря c_a=1005 Дж/(кг·°С);

– коефіцієнт дифузії водяних парів у повітрі D_w,=2,77·10^{-5} м^2/с;

– коефіцієнт дифузії повітря у воду D_a,=1,9·10^{-9} м^2/с;

– константа Генрі для дифузії повітря у воду Γ_a=3,82·10^9 (Па·м^3)/кг;

– теплота фазового переходу «вода-лід» $r_{w\text{-}i}$=335000 Дж/кг;

– температура фазового переходу «вода-лід» $t_{w\text{-}i}$=0 °С;

– густина льоду ρ_i=900 кг/м^3;

– теплопровідність льоду λ_i=2,21 Вт/(м·°С);

– теплоємність льоду c_i=2140 Дж/(кг·°С).

Коефіцієнти молекулярної дифузії у газовому середовищі

Метан	D=2,06·10^{-5} м^2/с (Т=273К, Р=0,1 МПа)
Водяна пара	D=2,77·10^{-5} м^2/с (Т=273К, Р=0,1 МПа)
Пропан	D=1,56·10^{-5} м^2/с (Т=297.8К, Р=0,1 МПа)

Коефіцієнти молекулярної дифузії газів у воді

Метан	D=1,9·10^{-9} м^2/с (Т=283К, Р=0,1 МПа)
Етан	D=1,4·10^{-9} м^2/с (Т=290К, Р=0,1 МПа)
Пропан	D=1,3·10^{-9} м^2/с (Т=283К, Р=0,1 МПа)
Н-бутан	D=1,0·10^{-9} м^2/с (Т=283К, Р=0,1 МПа)

Дані по критичним термобаричним умовам для гідратів природних газів зведено в таблицю 1.4. Для чистих газів метанової групи термодинамічні умови рівноважного стану гідрату можна апроксимувати формулами, табл. Д.1.

Таблиця Д.1.

Апроксимаційні формули для визначення тиску рівноважного стану

Газ-гідратоутворювач	Температурний діапазон, °С	Тиск та температура рівноважного стану гідрату, Па, °С
1	2	3
Метан	$0<t<22{,}0$	$P^*_{gg(t)} = 10^{(6+0{,}006(18+t_{gg})^{1.5})}$, $t_{gg(P)} = \left(\frac{\log(P_{gg})-6}{0{,}006}\right)^{\frac{2}{3}} - 18$
	$t<0$	$P^*_{gg(t)} = 10^{(6+0{,}016(28{,}9+t_{gg}))}$, $t_{gg(P)} = \frac{\log(P_{gg})-6}{0{,}016} - 28{,}9$
Етан	$0<t<14{,}5$	$P^*_{gg(t)} = 10^{(5+0{,}0555(13+t_{gg}))}$, $t_{gg(P)} = \frac{\log(P_{gg})-5}{0{,}0555} - 13$
Етан	$t<0$	$P^*_{gg(t)} = 10^{(5+0{,}018(40{,}1+t_{gg}))}$, $t_{gg(P)} = \frac{\log(P_{gg})-5}{0{,}018} - 40{,}1$
Пропан	$0<t<5{,}5$	$P^*_{gg(t)} = 10^{(5+0{,}093(2{,}55+t_{gg}))}$, $t_{gg(P)} = \frac{\log(P_{gg})-5}{0{,}093} - 2{,}55$
Ізобутан	$0<t<2{,}5$	$P^*_{gg(t)} = 10^{(5+0{,}083(0{,}35+t_{gg}))}$, $t_{gg(P)} = \frac{\log(P_{gg})-5}{0{,}083} - 0{,}35$

У таблиці Д.1 t_{gg} – температура утворення газових гідратів, °С; P^*_{gg} – абсолютний рівноважний тиск на лінії гідратоутворення газу, Па.

Додаток Е

Комп’ютерна програма RELEY5

```
'Нестационарный режим газопаровоі бульбашки
'температура поверхні бульбашки змінна
'теплообмін 1/6, фазові переходи бульбашки э
DECLARE SUB Rogaza (tb#, Pg!, Myg!)
DECLARE SUB Ropara (tb#, Pp!, Myp!)
DECLARE SUB stefan (n!, Lar!, r1!, Cr!, C1!, rp!, L1!, T0!)
DECLARE SUB zastavka ()
DECLARE SUB par (Myp!, Pp!, Jp!, Cp!, Tkp!, Pkp!, Bwp!, Awp!, tb#)
DECLARE SUB gaz (Myg!, Pg!, Jg!, Cg!, Tkg!, Pkg!, Bwg!, Awg!, tb#, S12!, rp!,
R0#)
DECLARE SUB woda (n!, r#, Ql!, tb#, Trz!, Jp!, Jg!, tv!, T0!)
DECLARE SUB masa (n!, Jp!, Jg!, Myg!, Myp!, Trz!, tb#, Ql!, Cg!, Cp!, T0!, r#)
DECLARE SUB mendel (r#, P2!, tg#, Myg!, Myp!, tv!, Jp!, Jg!, Cg!, Cp!, Ql!)
DECLARE SUB reley (r1!, r#, V1#, M1!, S12!, Pb!, P2!, Jp!, i!, z#)
'Функція Рунге-Кутти
DEF FNDT (K1, K2, K3, K4) = (K1 + 2 * K2 + 2 * K3 + K4) / 6
'Вязкість води t=0-40
DEF fnMv (T) = .0017865 / (1 + .0347 * T + .000221 * T ^ 2)
'Густина води t=0-40
DEF fnRo40 (T) = 1000 / (1 + .0000065 * (T - 4) ^ 2)
'Густина води t=40-100
DEF fnRo100 (T) = 1000 / (1 + .000022 * (T - 4) ^ 1.66)
'Коефіціэнт поверхневого натягу на межі вода-повітря (*0.6 для мила)
DEF fnS12 (T) = .131 * (1 - (273 + T) / 647.2)' * .6
'Парціальний тиск водяних парів Па t=0-40 та до -10С з точністю 10%
DEF FNPp (T) = 10 ^ (2.125 + (156 + 8.12 * T) / (236 + T))
'Парціальний тиск водяних парів Па t=40-100
'DEF fnPsp (t) = 618.893 * EXP(19.83342 * (1 - 273.01 / (273 + t)))
'Парціальний тиск парів метану Па t=-160-95
DEF fnPsg1 (T) = 46 * 101325 * EXP(525000 / 8314 * 16.04 * (1 / (273 - 82) - 1 /
(273 + T)))
'Парціальний тиск парів етану Па t=-85-30
'DEF fnPsg1 (T) = 48.2 * 101325 * EXP(490000 / 8314 * 30.07 * (1 / (273 +32.3)
- 1 / (273 + T)))
'Парціальний тиск парів пропану Па t=-55-50
'DEF fnPsg1 (T) = 42 * 101325 * EXP(430000 / 8314 * 44.09 * (1 / (273 +96.8) -
1 / (273 + T)))
'Парціальний тиск парів ізобутану Па t=-15-70
'DEF fnPsg1 (T) = 36 * 101325 * EXP(365000 / 8314 * 58.12 * (1 / (273 +135) - 1
/ (273 + T)))
'Парціальний тиск парів н-бутану Па t=-30-130
```

```
'DEF fnPsg1 (T) = 37.5 * 101325 * EXP(390000 / 8314 * 58.12 * (1 / (273 +152) -
1 / (273 + T)))

'Тиск рівноважного стану гідрату метану Па
DEF fnPsg (T) = 10 ^ (6 + .006 * (18 + T) ^ 1.5)'t>0
DEF fnPsg0 (T) = 10 ^ (6 + .016 * (28.9 + T))'t<0
'Тиск рівноважного стану гідрату етану Па
'DEF fnPsg (t) = 10 ^ (5 + .051 * (15.5 + t))'t>0
'DEF fnPsg0 (t) = 10 ^ (5 + .02 * (40.8 + t))'t<0
'Тиск рівноважного стану гідрату пропану Па
'DEF fnPsg (t) = 10 ^ (5 + .072 * (5.79 + t))'t>0
'DEF fnPsg0 (t) = 10 ^ (5 + .072 * (5.79 + t))'t<0
'Тиск рівноважного стану гідрату ізобутану Па
'DEF fnPsg (t) = 10 ^ (5 + .052 * (5.79 + t))'t>0
'DEF fnPsg0 (t) = 10 ^ (5 + .052 * (5.79+ t))'t<0
'Тиск рівноважного стану гідрату н-бутану Па
'DEF fnPsg (t) = 10 ^ (5 + .066 * (3.87 + t))'t>0
'DEF fnPsg0 (t) = 10 ^ (5 + .066 * (3.87 + t))'t<0
'апроксимація температури фазового переходу
'метан
DEF FnTfp (P) = ((.4342945 * LOG(P) - 6) / .006) ^ (1 / 1.5) - 18't>0
DEF FnTfp0 (P) = (.4342945 * LOG(P) - 6) / .016 - 28.9't<0
'етан
'DEF FnTfp (P) = 34 * (P / 101325 - 1) ^ .15 - 43
'пропан
'DEF FnTfp (P) = 26 * (P / 101325 - 1) ^ .15 - 28.1
'ізобутан
'DEF FnTfp (P) = 33 * (P / 101325 - 1) ^ .15 - 33.235
'н-бутан
'DEF FnTfp (P) = 21 * (P / 101325 - 1) ^ .15 - 20.3

'T = 1
'P = fnPsg(T)
'T1 = FnTfp(P)
'PRINT T, T1

n = 12' кількість розрахункових шарів
DIM SHARED V1#, Rog#, Rop#, H#, Pg, Pp, Mr#(n), Cr(n), Rr(n), Tr#(n)
DIM SHARED Lar(n), Pi, r#(n), Bwg, Awg, Bwp, Awp, Gg, Dg1, Dp
DIM SHARED Q#(n), Qf(n), Ml#(n), f(n), V#(n), Q0, Tkgg, Sl#

an1$ = "Releу1.dat": an2$ = "Releу2.dat"
'Открытие рабочих файлов
OPEN an1$ FOR OUTPUT AS #1
```

```
OPEN an2$ FOR OUTPUT AS #2
zastavka

'ЗАГАЛЬНІ ВИХІДНІ ДАНІ
H# = .0000000005# / 10' временной шаг 0.5нс
Pi = 3.141592654#

'вихідні дані по воді
P8 = 101325 * (47.5 + 5)'тиск води-атмосферний
tv = 5: Trz = tv'температура воды і поверхні бульбашки
tb# = tv 'температура пари
IF tv > 40 THEN rp = fnRo100(tv) ELSE rp = fnRo40(tv)'плотность воды
M1 = fnMv(tv) 'вязкость воды
S12 = fnS12(tv)'поверхневий натяг
My = 18.015' молекулярна маса води
Lar = .57'теплопровідність води
Cr = 4218 'теплоэмність води при t=0
Dp = .0000277'коеф дифузыы водяних парыв

'лід або гідрат
Q0 = 530000'Дж/кг теплота фазового переходу вода-лід
T0 = 0'температура фазового переходу води
r1 = 900'густина
C1 = 2140'теплоэмність
L1 = .5  'теплопровідність

'вихідні дані по бульбашці
Ql = 0' питомий тепловий потік
R0# = .0005#'початковий радіус
Pb = P8 + 2 * S12 / R0#
Mr#(0) = .000000000001# * (R0# / .00005#) ^ 2 'початкова маса води в 1-му
шарі
K = 2'1.5-2 коеф збільшення маси розрахункового шару води

Mr#(1) = Mr#(0): Mr#(2) = 2 * K * Mr#(1)
FOR i = 3 TO n: Mr#(i) = K * Mr#(i - 1): NEXT i
FOR i = 1 TO n:
Lar(i) = Lar: Cr(i) = Cr: Rr(i) = rp: Tr#(i) = Trz'вода
'Lar(i) = L1: Cr(i) = C1: Rr(i) = r1: Tr#(i) = Trz'лід
Q#(i) = 0: Ml#(i) = 0'для води
NEXT i
FOR i = 1 TO n: V#(i) = Mr#(i) / Rr(i): NEXT i

'Паро-газове середовище бульбашки
```

```
par Myp, Pp, Jp, Cp, Tkp, Pkp, Bwp, Awp, tb#
Pg = Pb - Pp: P81 = P8
gaz Myg, Pg, Jg, Cg, Tkg, Pkg, Bwg, Awg, tb#, S12, rp, R0#
z# = 0: r# = R0#: V1# = 0: Pb = Pp + Pg'тиск в бульбашці
Hz = 2000'кількість часових інтервалів

'початок розрахунку
'Головний цикл
10 FOR i = 1 TO Hz
reley rp, r#, V1#, M1, S12, Pb, P81, Jp, i, z#
mendel r#, Pb, tb#, Myg, Myp, Trz, Jp, Jg, Cg, Cp, Ql
masa n, Jp, Jg, Myg, Myp, Trz, tb#, Ql, Cg, Cp, T0, r#
woda n, r#, Ql, tb#, Trz, Jp, Jg, tv, T0
stefan n, Lar, r1, Cr, C1, rp, L1, T0

S12 = fnS12(Trz): M1 = fnMv(Trz)
NEXT i

z# = z# + Hz * H#
Mp# = Rop# * 4 / 3 * Pi * r# ^ 3 * 1000000 * 1000000 * 1000
Mg# = Rog# * 4 / 3 * Pi * r# ^ 3 * 1000000 * 1000000 '* 1000
LOCATE 2
z11# = z# * 1000000: Sl1# = Sl# * 1000000000
CLS
PRINT USING "z=####.# мкс R=.########## V1=###.#### tb=##.######
Pb=########"; z11#; r#; V1#; tb#; Pg
PRINT USING "Rog=##.###### Rop=##.######  q########## T0=##.#####
Pv=########"; Rog#; Rop#; Ql; T0; P81
PRINT USING "Сумарный вес гидрата Sl=#.######### мкг"; Sl1#
PRINT USING "Jp=#.####### Mp=##.#######*10^(-15)"; Jp; Mp#
PRINT USING "Jg=#.####### Mg=###.########*10^(-12)"; Jg; Mg#
'STOP
FOR i = 1 TO n
IF f(i) = 0 THEN COLOR 7
IF f(i) = 1 THEN COLOR 8
IF f(i) = 2 THEN COLOR 10
IF f(i) = 3 THEN COLOR 8
IF f(i) = 4 THEN COLOR 10
PRINT USING "T(##)=###.########  R=#.####### мм #
.###################### #.###"; i; Tr#(i); r#(i) * 1000; f(i); Mr#(i) - Ml#(i);
Lar(i)'Cr(i)'Lar(i)
PRINT #2, USING "#####.# ## ###.######## .######## #.#########"; z11#; i;
Tr#(i); r#(i) * 1000; Ml#(i) * 1000000000
NEXT i
```

```
PRINT #1, USING "#####.# #.######## ##.#### ######## ##.#### #.####
#.#### ##.#######"; z11#; r# * 1000; V1#; Pb; tb#; Tr#(1); T0; Sl1#
'INPUT a2
IF z11# >= 200 THEN CLOSE : STOP
'P81 = P8 '- 1000000 / 200 * z11#
P81 = P8 + 500000 * SIN(2 * Pi / 50 * z11#)
GOTO 10

END

SUB gaz (Myg, Pg, Jg, Cg, Tkg, Pkg, Bwg, Awg, tb#, S12, rp, R0#)
'вихідні дані для різних природних газів

'газ - метан
Myg = 16.043' молекулярна маса
Jg = 0'інтенсивність масообміну
Cg = 2191'???
Tkg = -82.5'темпер в крит точці С
Tkgg = 21.5' макс темпер утвор гідр
Pkg = 4.58'тиск в крит точці МПа
Gg = 2541690'константа Генрі
Dg1 = 1.9E-09

'газ - етан
'Myg = 30.07
'Jg = 0'інтенсивність масообміну
'Cg =1444'???
'Ag = .00013
'Tkg = 32'темпер в крит точці С
'Tkgg = 14.5
'Pkg = 4.82'тиск в крит точці

'газ - пропан
'Myg = 44.097
'Jg = 0
'Cg = 2191
'Ag = .00013
'Tkg = 95.2
'Tkgg = 5.5
'Pkg = 4.34

'газ - ізо-бутан
'Myg = 58.124
'Jg = 0
```

```
'Cg = 2191
'Ag = .00013
'Tkg = 135
'Tkgg = 2.5
'Pkg = 3.7

'газ - н-бутан
'Myg = 58.124
'Jg = 0
'Cg = 2191
'Ag = .00013
'Tkg = 152
'Tkgg = 1
'Pkg = 3.75

'Pg = Pg + 2 * S12 / R0#'парціальний тиск

'Ван-дер-Ваальсовские константы
Bwg = 8.314 * (273.15 + Tkg) / 8 / Pkg / 1000000
Awg = 27 * Pkg * 1000000 * Bwg ^ 2
Rogaza tb#, Pg, Myg  'початкова густина

END SUB

SUB masa (n, Jp, Jg, Myg, Myp, Trz, tb#, Ql, Cg, Cp, T0, r#)
'умова гідратоутворення
IF Trz > 0 THEN PgT = fnPsg(Trz) ELSE PgT = fnPsg0(Trz)
'IF Pg > PgT THEN COLOR 10 ELSE COLOR 8'розклад
'IF Trz > Tkgg THEN PgT = fnPsg1(Trz) 'розклад

Sl# = 0: FOR i = 1 TO n: Sl# = Sl# + Ml#(i): NEXT i
'якщо дифузія газу
IF f(1) = 0 THEN Jg = -Dg1 * Pg / r# / Gg: GOTO 220
'якщо утвореня гідрату
Trz# = Trz: Rog10# = Rog#
Rogaza Trz#, PgT, Myg
Rog1# = Rog#: Rog# = Rog10#: Jg = 4 * Dg1 * (Rog1# - Rog#) / r#
220
'пошук точки фазового переходу
FOR i = 1 TO n
IF f(i) <> 0 THEN 225
NEXT i
i = 1
225
```

```
IF Tr#(i) > 0 THEN T0 = FnTfp(Pg) ELSE T0 = FnTfp0(Pg)' температура
фазового переходу
IF T0 > Tr#(i) THEN COLOR 10 ELSE COLOR 8'розклад
'IF T0 < 0 THEN T0 = 0
IF T0 > Tkgg THEN T0 = Tkgg

'масовий потік пари
PpT = FNPp(Trz): Trz# = Trz: Rop10# = Rop#
Ropara Trz#, PpT, Myp
Rop1# = Rop#: Rop# = Rop10#: Jp = 4 * Dp * (Rop1# - Rop#) / r#

END SUB

SUB mendel (r#, Pb, tb#, Myg, Myp, Trz, Jp, Jg, Cg, Cp, Ql)
Myg1 = Myg / 1000: Myp1 = Myp / 1000

'густина газу
Ro# = Rog#: GOSUB 91: K1# = K# * H#
Ro# = Rog# + K1# / 2: GOSUB 91: K2# = K# * H#
Ro# = Rog# + K2# / 2: GOSUB 91: K3# = K# * H#
Ro# = Rog# + K3#: GOSUB 91: K4# = K# * H#: GOTO 140
91 K# = 3 / r# * (Jg - Ro# * V1#): RETURN
140 Rog# = Rog# + FNDT(K1#, K2#, K3#, K4#)

'густина пари
Ro# = Rop#: GOSUB 95: K1# = K# * H#
Ro# = Rop# + K1# / 2: GOSUB 95: K2# = K# * H#
Ro# = Rop# + K2# / 2: GOSUB 95: K3# = K# * H#
Ro# = Rop# + K3#: GOSUB 95: K4# = K# * H#: GOTO 145
95 K# = 3 / r# * (Jp - Ro# * V1#): RETURN
145 Rop# = Rop# + FNDT(K1#, K2#, K3#, K4#)
'PRINT Rog#, Rop#
'PRINT Jg, Jp
'STOP
'температура бульбашки
x1# = 3 / r# / (Cg * Rog# + Cp * Rop#)
up = SQR(8 * 8.314 * (273.15 + tb#) / Myp1 / Pi)
Q1# = Rop# * Cp * up / 6
ug = SQR(8 * 8.314 * (273.15 + tb#) / Myg1 / Pi)
Q2# = Rog# * Cg * ug / 6
x2# = Q1# + Q2# + Jp * Cp + Jg * Cg
x4# = Pb * V1#

T# = tb#: GOSUB 92: K1# = K# * H#
```

```
T# = tb# + K1# / 2: GOSUB 92: K2# = K# * H#
T# = tb# + K2# / 2: GOSUB 92: K3# = K# * H#
T# = tb# + K3#: GOSUB 92: K4# = K# * H#: GOTO 150
92 K# = x1# * (x2# * (Trz - T#) - x4#): RETURN
150 tb# = tb# + FNDT(K1#, K2#, K3#, K4#)

'тепловой поток на границе
up = SQR(8 * 8.314 * (273.15 + tb#) / Myp1 / Pi): Q1# = Rop# * Cp * up / 6
ug = SQR(8 * 8.314 * (273.15 + tb#) / Myg1 / Pi): Q2# = Rog# * Cg * ug / 6
x2# = Q1# + Q2# + Jp * Cp + Jg * Cg: Ql = x2# * (Trz - tb#)

'Давления Ван-дер-Ваальса
Pg = 8.314 * (273 + tb#) / (Myg1 / Rog# - Bwg) - Awg * (Rog# / Myg1) ^ 2
Pp = 8.314 * (273 + tb#) / (Myp1 / Rop# - Bwp) - Awp * (Rop# / Myp1) ^ 2
Pb = Pg + Pp

END SUB

SUB par (Myp, Pp, Jp, Cp, Tkp, Pkp, Bwp, Awp, tb#)
'водяний пар
Myp = 18.015' молекулярна маса
Jp = 0'інтенсивність масообміну
Cp = 1864.4 'теплоэмність
Tkp = 374.15'темпер в крит точці C
Pkp = 218.5' атм 221.29'тиск в крит точці бар
Pp = FNPp(tb#)  'парціальний тиск
Bwp = 8.314 * (273.15 + Tkp) / (8 * Pkp * 101325)' Конст Ван-дер-Ваальса
Awp = 27 * Pkp * 101325 * Bwp ^ 2' Конст Ван-дер-Ваальса
Ropara tb#, Pp, Myp'початкова густина

END SUB

SUB reley (Ro1, r#, V1#, M1, S12, Pb, P8, Jp, i, z#)
z1# = z# + i * H#
Pr = P8 '+ 492980 * SIN(39250 * z1#)'39250
IF 39250 * z1# > 2 * Pi THEN Pr = P8

x1 = (Pb - Pr) / Ro1 / r#
x2 = 1.5 / r#
x3 = 4 * M1 / Ro1 / r# ^ 2
x4 = 2 * S12 / Ro1 / r# ^ 2
x5 = 0'Jp / Ro1

V# = V1#: GOSUB 81: K1# = K# * H#
```

```
V# = V1# + K1# / 2: GOSUB 81: K2# = K# * H#
V# = V1# + K2# / 2: GOSUB 81: K3# = K# * H#
V# = V1# + K3#: GOSUB 81: K4# = K# * H#: GOTO 120
81 K# = x1 - x2 * V# ^ 2 - x3 * V# - x4: RETURN
120 V1# = V1# + FNDT(K1#, K2#, K3#, K4#)

V# = V1#: GOSUB 82: K1# = K# * H#
V# = V1# + K1# / 2: GOSUB 82: K2# = K# * H#
V# = V1# + K2# / 2: GOSUB 82: K3# = K# * H#
V# = V1# + K3#: GOSUB 82: K4# = K# * H#: GOTO 130
82 K# = V# + x5: RETURN
130 r# = r# + FNDT(K1#, K2#, K3#, K4#)

END SUB

SUB Rogaza (tb#, Pg, Myg)
j = 2
IF Rog# > 0 THEN x# = Myg / Rog# / 1000 ELSE x# = 1: j = 20
FOR i = 1 TO j: x# = 8.314 * (273 + tb#) / (Pg + Awg * (1 / x#) ^ 2) + Bwg
NEXT i
Rog# = Myg / x# / 1000'початкова густина
END SUB

SUB Ropara (tb#, Pp, Myp)
j = 2
IF Rop# > 0 THEN x# = Myp / Rop# / 1000 ELSE x# = 1: j = 20
FOR i = 1 TO j: x# = 8.314 * (273 + tb#) / (Pp + Awp * (1 / x#) ^ 2) + Bwp
NEXT i
Rop# = Myp / x# / 1000
END SUB

SUB stefan (n, Lar, r1, Cr, C1, rp, L1, T0)
'Q#(n) - джерела теплоти фазового переходу
'F(i) - індекс фазового переходу
'Ml#(n) - динамічна маса фазового переходу
'M=0- вода
'M>0- маса льоду
'T0 - температура фазового переходу

f(1) = 0
IF Tr#(1) > T0 AND Ml#(1) > 0 THEN f(1) = 1'танення
IF Tr#(1) < T0 AND Ml#(1) < Mr#(1) THEN f(1) = 2'намерзання

FOR i = 2 TO n: f(i) = 0
```

```
IF i = n THEN 270
IF Tr#(i) > T0 AND Ml#(i) > 0 THEN f(i) = 1'танення
IF Tr#(i) < T0 AND Ml#(i) < Mr#(i) THEN f(i) = 2'намерзання
'IF Tr#(i) > T0 AND Ml#(i) > 0 AND Ml#(i - 1) > 0 AND Ml#(i + 1) > 0 THEN
F(i) = 0: GOTO 280
GOTO 280
270 IF Tr#(i) > T0 AND Ml#(i) > 0 AND Ml#(i - 1) > 0 THEN f(i) = 0: GOTO 280
IF Tr#(i) > T0 AND Ml#(i) > 0 THEN f(i) = 1'танення color
IF Tr#(i) < T0 AND Ml#(i) < Mr#(i) AND Ml#(i - 1) >= Mr#(i - 1) THEN f(i) =
2'намерзання
280 NEXT i

FOR i = 1 TO n
IF f(i) = 1 AND Q#(i) < 0 THEN f(i) = 1'танення
IF f(i) = 1 AND Tr#(i) - T0 > 0 THEN f(i) = 3'перегрів
IF f(i) = 2 AND Q#(i) > 0 THEN f(i) = 2'намерзання
IF f(i) = 2 AND T0 - Tr#(i) > 0 THEN f(i) = 4'переохолодження
NEXT i

FOR i = 2 TO n
IF f(i) = 4 AND Ml#(i - 1) < Mr#(i - 1) THEN f(i) = 0
NEXT i

FOR i = 1 TO n
IF f(i) = 0 THEN Qf(i) = 0 ELSE Qf(i) = Q0
NEXT i

FOR i = 1 TO n
IF f(i) <> 0 THEN Ml#(i) = Ml#(i) + Q#(i) * H# * V#(i) / Qf(i): Q#(i) = 0
NEXT i

FOR i = 1 TO n
IF f(i) = 1 AND Ml#(i) < 0 THEN Ml#(i) = 0: f(i) = 0: Lar(i) = Lar: Cr(i) = Cr:
Rr(i) = rp
IF f(i) = 3 AND Ml#(i) < 0 THEN Ml#(i) = 0: f(i) = 0: Lar(i) = Lar: Cr(i) = Cr:
Rr(i) = rp
IF f(i) = 2 AND Ml#(i) > Mr#(i) THEN Ml#(i) = Mr#(i): f(i) = 0: Lar(i) = L1: Cr(i)
= C1: Rr(i) = r1
IF f(i) = 4 AND Ml#(i) > Mr#(i) THEN Ml#(i) = Mr#(i): f(i) = 0: Lar(i) = L1: Cr(i)
= C1: Rr(i) = r1
IF f(i) = 0 AND Ml#(i) > Mr#(i) THEN Ml#(i) = Mr#(i)
NEXT i
```

```
FOR i = 1 TO n
IF f(i) = 0 THEN 70
Lar(i) = (Lar * (Mr#(i) - Ml#(i)) + L1 * Ml#(i)) / Mr#(i)
Cr(i) = (Cr * (Mr#(i) - Ml#(i)) + C1 * Ml#(i)) / Mr#(i)
Rr(i) = (rp * (Mr#(i) - Ml#(i)) + r1 * Ml#(i)) / Mr#(i)
70 NEXT i
'коректор густина-теплоэмність для уникнення зміни розміру шарів
FOR i = 1 TO n
IF Rr(i) <> rp THEN Cr(i) = Cr(i) * Rr(i) / rp: Rr(i) = rp
NEXT i
END SUB

SUB woda (n, r#, Ql, tb#, Trz, Jp, Jg, tv, T0)
'уточнити значення теплоти фазового переходу
x1 = 2500000'теплота пароутворення води
r#(1) = r#: i = 2
r#(2) = (r#(i - 1) ^ 3 + 3 / 8 / Pi * (2 * Mr#(i - 1) / Rr(i - 1) + (Mr#(i) / Rr(i)))) ^ (1
/ 3)
FOR i = 3 TO n
r#(i) = (r#(i - 1) ^ 3 + 3 / 8 / Pi * (Mr#(i - 1) / Rr(i - 1) + (Mr#(i) / Rr(i)))) ^ (1 / 3)
NEXT i
'температура води
Rs2# = (r#(1) ^ 3 + 3 * Mr#(1) / 4 / Pi / Rr(1)) ^ (1 / 3)
K11# = Lar(1) / (1 / r#(1) - 1 / Rs2#)
K12# = Lar(2) / (1 / Rs2# - 1 / r#(2))
MC# = 4 * Pi / Mr#(1) / Cr(1)
T# = Tr#(1): GOSUB 97: K1# = K# * H#
T# = Tr#(1) + K1# / 2: GOSUB 97: K2# = K# * H#
T# = Tr#(1) + K2# / 2: GOSUB 97: K3# = K# * H#
T# = Tr#(1) + K3#: GOSUB 97: K4# = K# * H#: GOTO 171
97 Tr1# = (K12# * Tr#(2) + K11# * T#) / (K12# + K11#)
K# = r#(1) ^ 2 * (-Ql - Jp * x1 - Jg * Qf(1)) - K11# * (T# - Tr1#)
K# = MC# * K#
RETURN
171
dt# = FNDT(K1#, K2#, K3#, K4#): IF f(1) <> 0 THEN GOSUB 173
Tr#(1) = Tr#(1) + dt#
Trz = Tr#(1): GOTO 175

173
IF f(1) = 3 OR f(1) = 4 THEN dt# = dt# + (T0 - Tr#(1)) * .5: Q#(1) = (T0 - Tr#(1))
* .5 / H# * Rr(1) * Cr(1): GOTO 207
'IF F(1) = 4 THEN dt# = dt# + (T0 - Tr#(1)) * .5: Q#(1) = (T0 - Tr#(1)) * .5 / H# *
Rr(1) * Cr(1): GOTO 207
```

```
Q#(1) = -dt# / H# * Rr(1) * Cr(1): dt# = 0
207
RETURN

175
FOR i = 2 TO n
Rs1# = (r#(i) ^ 3 - 3 * Mr#(i) / 8 / Pi / Rr(i)) ^ (1 / 3)
Rs2# = (r#(i) ^ 3 + 3 * Mr#(i) / 8 / Pi / Rr(i)) ^ (1 / 3)
K11# = Lar(i) / (1 / r#(i) - 1 / Rs2#)
IF i < n THEN K12# = Lar(i + 1) / (1 / Rs2# - 1 / r#(i + 1)) ELSE K12# = Lar(i) *
Rs2#
K13# = Lar(i) / (1 / Rs1# - 1 / r#(i))
K14# = Lar(i - 1) / (1 / r#(i - 1) - 1 / Rs1#)
MC# = 4 * Pi / Mr#(i) / Cr(i)
T# = Tr#(i): GOSUB 96: K1# = K# * H#
T# = Tr#(i) + K1# / 2: GOSUB 96: K2# = K# * H#
T# = Tr#(i) + K2# / 2: GOSUB 96: K3# = K# * H#
T# = Tr#(i) + K3#: GOSUB 96: K4# = K# * H#: GOTO 170
96 Tr0# = (K14# * Tr#(i - 1) + K13# * T#) / (K14# + K13#)
IF i < n THEN Tr1# = (K12# * Tr#(i + 1) + K11# * T#) / (K12# + K11#) ELSE
Tr1# = (K12# * tv + K11# * T#) / (K12# + K11#)
K# = MC# * (K13# * (Tr0# - T#) - K11# * (T# - Tr1#))
RETURN
170
dt# = FNDT(K1#, K2#, K3#, K4#): IF f(i) <> 0 THEN GOSUB 183
Tr#(i) = Tr#(i) + dt#
NEXT i
GOTO 185

183
'IF F(i) = 3 THEN dt# = dt# - .001: Q#(i) = -.001 / H# * Rr(i) * Cr(i): GOTO 205
'IF F(i) = 4 THEN dt# = dt# + .001: Q#(i) = .001 / H# * Rr(i) * Cr(i): GOTO 205
IF f(i) = 3 OR f(i) = 4 THEN dt# = dt# + (T0 - Tr#(i)) * .5: Q#(i) = (T0 - Tr#(i)) *
.5 / H# * Rr(i) * Cr(i): GOTO 205
Q#(i) = -dt# / H# * Rr(i) * Cr(i): dt# = 0
205
RETURN

185
END SUB

SUB zastavka
CLS : LOCATE 1, 10: COLOR 10
PRINT "ЗАГАЛЬНІ ДАНІ ПРО ПРОГРАМУ": COLOR 7
```

```
PRINT
PRINT "Нестаціонарна теплопровідність в шарі води з можливістю фазового переходу. "
PRINT "Граничні умови 2-го роду."
PRINT "."
PRINT "Бульбашка змінюэ свої розміри"
PRINT "Теплообмін включено."
PRINT "Масообмін виключено "
PRINT
PRINT "Розробив доц.каф. ТГВіТ Полтавського НТУ Кутний Б.А."
PRINT
COLOR 10: PRINT "Для продолжения- <Esc>": COLOR 7
50 l$ = INKEY$
IF l$ = CHR$(27) THEN 60
GOTO 50
60
END SUB
```

Додаток Ж

Комп’ютерна програма STEFAN3

```
'Нестационарный режим 2-х мерной стены, задача Стефана
DECLARE SUB stefan (M!, n!, r!, rl!)
DECLARE SUB nomer (M!, n!)
DECLARE SUB stenkax (M!, n!, H!, Lz!, Tfp!, Kgg!)
DEF FNDT (k1, K2, K3, K4) = (k1 + 2 * K2 + 2 * K3 + K4) / 6

'характеристика огорожі
'T(m,n) - масив температур
'Q(m,n) - масив источников
'L(m,n) - масив теплопроводностей
'C(m,n) - масив теплоемкостей
'R(m,n) - масив плотностей
'xy(1,m,n) - масив координат 0-x  1-y
'F(m,n) - масив функций (гран условия, фронты):0- пропуск 1- счет внутр узла
'21,22,23,24- гран услов
'31,32,33,34- кутові вузли зовнішні
'35,36,37,38- кутові вузли внутрішні
'G(m,n) - масив граничных температур
'A(m,n) - масив коэф теплобмена для гран условий
'M(m,n) - масив масс
M = 21: n = 13: H = 60

DIM SHARED T(M, n), Q(M, n), L(M, n), C(M, n), r(M, n), XY(1, M, n)
DIM SHARED F(M, n), G(M, n), A(M, n), M(M, n)

an1$ = "StefanT.dat"
an2$ = "StefanM.dat"
'Открытие рабочих файлов
OPEN an1$ FOR OUTPUT AS #1
OPEN an2$ FOR OUTPUT AS #2

'задання робочоі області j - горизонталь i - вертикаль
'FOR i = 3 TO 6: FOR j = 4 TO 6: F(i, j) = 1: NEXT j, i
FOR i = 2 TO 19: FOR j = 2 TO 12: F(i, j) = 1: NEXT j, i

'початкові умови
T1 = -5: Q1 = 0: Lz = 4'8.7' коеф зовн теплооб
T10 = 11'18

'гыдрат метану
'Tfp = -33: Kgg = 11.2'темп фаз пер и коеф затухания источников
```

```
'l1 = .5: C1 = 2250: r1 = 913 'гыдрат метану
'rl = 33000'0'льоду
'r = 306000 - rl'теплота дисоц гидр метану 3060000
'll = 2.2: Cl = 2060: rll = 917 'лид

'гідрат пропану
Tfp = -.9: Kgg = 50 'темп фаз пер и коеф затухания источников
l1 = .5: C1 = 2200: r1 = 899 'гыдрат метану
rl = 33000'0'льоду
r = 664000 - rl'теплота дисоц гідр метану 6640000
ll = 2.2: Cl = 2060: rll = 917 'лід


dx = .01: dy = dx
M0 = 4 * dx * dy * r1
FOR i = 1 TO M: FOR j = 1 TO n:
IF F(i, j) = 1 THEN M(i, j) = M0
NEXT j, i
nomer M, n

'початкові умови
FOR i = 1 TO M: FOR j = 1 TO n
T(i, j) = T1: Q(i, j) = Q1: L(i, j) = l1: C(i, j) = C1: r(i, j) = r1
XY(0, i, j) = dx: XY(1, i, j) = dy: G(i, j) = T10: A(i, j) = Lz
NEXT j, i


Z = 0'початок розрахунку
CLS
10 LOCATE 1, 1: COLOR 7
Z = Z + H
stenkax M, n, H, Lz, Tfp, Kgg
stefan M, n, r, rl

IF Z / 3600 <> INT(Z / 3600) THEN 10
PRINT USING "z=###### час  dx=#.### м dy=#.### м"; Z / 3600; dx; dy
FOR i = 1 TO M: PRINT
FOR j = 1 TO n
IF F(i, j) = 0 THEN T(i, j) = G(i, j): COLOR 8: PRINT USING "###.#|"; T(i, j);
IF F(i, j) > 0 THEN COLOR 7: PRINT USING "###.#|"; T(i, j); ' / 1000;
'IF F(i, j) > 0 THEN COLOR 7: PRINT USING ".####|"; M(i, j);
NEXT j, i
PRINT
```

```
PRINT #1, USING "#### #.### #.###"; Z / 3600; dx; dy
PRINT #2, USING "#### #.### #.###"; Z / 3600; dx; dy
FOR i = 1 TO M
FOR j = 1 TO n - 1
PRINT #1, USING "###.### "; T(i, j);
PRINT #2, USING "#.##### "; M(i, j);
NEXT j
PRINT #1, USING "###.### "; T(i, n)
PRINT #2, USING "#.##### "; M(i, n)
NEXT i


IF Z / 3600 > 100 THEN CLOSE : STOP
GOTO 10


'INPUT k
GOTO 10

END

SUB nomer (M, n)
'F(m,n) - масив функций (гран условия, фронты):0- пропуск 1- счет внутр узла
'21,22,23,24- гран услов 31,32,33,34- кутові вузли зовнішні
'35,36,37,38- кутові вузли внутрішні
FOR i = 1 TO M: FOR j = 1 TO n: IF F(i, j) > 1 THEN F(i, j) = 1
NEXT j, i
FOR i = 1 TO M - 1: FOR j = 1 TO n - 1
IF F(i, j) = 0 THEN 22
s1 = F(i, j - 1) + F(i, j + 1): s2 = F(i - 1, j) + F(i + 1, j)
IF s1 = 0 OR s2 = 0 THEN F(i, j) = 0
22 NEXT j, i

FOR i = 1 TO M: FOR j = 1 TO n
IF F(i, j) = 0 THEN 20
IF i = M OR j = n THEN GOSUB 220: GOTO 20
IF F(i, j - 1) = 0 AND F(i - 1, j) > 0 AND F(i + 1, j) > 0 THEN F(i, j) = 21
IF F(i, j + 1) = 0 AND F(i - 1, j) > 0 AND F(i + 1, j) > 0 THEN F(i, j) = 22
IF F(i - 1, j) = 0 AND F(i, j - 1) > 0 AND F(i, j + 1) > 0 THEN F(i, j) = 23
IF F(i + 1, j) = 0 AND F(i, j - 1) > 0 AND F(i, j + 1) > 0 THEN F(i, j) = 24
IF F(i, j - 1) = 0 AND F(i - 1, j) = 0 THEN F(i, j) = 31
IF F(i, j + 1) = 0 AND F(i - 1, j) = 0 THEN F(i, j) = 32
IF F(i, j - 1) = 0 AND F(i + 1, j) = 0 THEN F(i, j) = 33
```

```
IF F(i, j + 1) = 0 AND F(i + 1, j) = 0 THEN F(i, j) = 34
IF F(i, j + 1) > 0 AND F(i + 1, j) > 0 AND F(i + 1, j + 1) = 0 THEN F(i, j) = 35
IF F(i, j - 1) > 0 AND F(i + 1, j) > 0 AND F(i + 1, j - 1) = 0 THEN F(i, j) = 36
IF F(i, j + 1) > 0 AND F(i - 1, j) > 0 AND F(i - 1, j + 1) = 0 THEN F(i, j) = 37
IF F(i, j - 1) > 0 AND F(i - 1, j) > 0 AND F(i - 1, j - 1) = 0 THEN F(i, j) = 38
20 NEXT j, i
GOTO 230
220 IF i = M AND j = n THEN F(i, j) = 34: GOTO 225
'IF F(i, j - 1) = 0 AND i = 1 THEN F(i, j) = 31: STOP: GOTO 225
'IF F(i - 1, j) = 0 AND j = 1 THEN F(i, j) = 31: GOTO 225
'IF F(i, j - 1) > 0 AND i = 1 THEN F(i, j) = 32: GOTO 225
IF F(i - 1, j) = 0 AND j = n THEN F(i, j) = 32: GOTO 225
IF i = M THEN IF F(i, j - 1) = 0 THEN F(i, j) = 33: GOTO 225
'IF F(i, j - 1) > 0 AND j = 1 THEN F(i, j) = 33: GOTO 225
IF i = M THEN IF F(i, j + 1) = 0 THEN F(i, j) = 34: GOTO 225
IF j = n THEN IF F(i + 1, j) = 0 THEN F(i, j) = 34: GOTO 225

IF j = n THEN IF F(i, j - 1) > 0 AND F(i - 1, j) > 0 AND F(i + 1, j) > 0 THEN F(i,
j) = 22
IF i = M THEN IF F(i - 1, j) > 0 AND F(i, j - 1) > 0 AND F(i, j + 1) > 0 THEN F(i,
j) = 24

225
RETURN

230
END SUB

SUB stefan (M, n, r, rl)
S = 0
FOR i = 1 TO M: FOR j = 1 TO n
IF M(i, j) > 0 AND Q(i, j) < 0 AND T(i, j) <= 0 THEN M(i, j) = M(i, j) + 2 *
XY(0, i, j) * XY(1, i, j) * Q(i, j) / r
IF M(i, j) > 0 AND Q(i, j) < 0 AND T(i, j) > 0 THEN M(i, j) = M(i, j) + 2 * XY(0,
i, j) * XY(1, i, j) * Q(i, j) / rl
IF M(i, j) < 0 THEN M(i, j) = 0: F(i, j) = 0: S = 1
NEXT j, i
IF S > 0 THEN nomer M, n
END SUB

SUB stenkax (M, n, H, Lz, Tfp, Kgg)

FOR i = 1 TO M: FOR j = 1 TO n
IF F(i, j) = 0 THEN 50
```

```
T = T(i, j): GOSUB 80: k1 = k * H
T = T(i, j) + k1 / 2: GOSUB 80: K2 = k * H
T = T(i, j) + K2 / 2: GOSUB 80: K3 = k * H
T = T(i, j) + K3: GOSUB 80: K4 = k * H
T(i, j) = T(i, j) + FNDT(k1, K2, K3, K4)
50 NEXT j, i
GOTO 250

80 Q(i, j) = 0
IF F(i, j) = 1 THEN GOSUB 90: GOTO 240
IF F(i, j) = 21 THEN GOSUB 100: GOTO 240
IF F(i, j) = 22 THEN GOSUB 110: GOTO 240
IF F(i, j) = 23 THEN GOSUB 120: GOTO 240
IF F(i, j) = 24 THEN GOSUB 130: GOTO 240
IF F(i, j) = 31 THEN GOSUB 140: GOTO 240
IF F(i, j) = 32 THEN GOSUB 150: GOTO 240
IF F(i, j) = 33 THEN GOSUB 160: GOTO 240
IF F(i, j) = 34 THEN GOSUB 170: GOTO 240
IF F(i, j) = 35 THEN GOSUB 180: GOTO 240
IF F(i, j) = 36 THEN GOSUB 190: GOTO 240
IF F(i, j) = 37 THEN GOSUB 200: GOTO 240
IF F(i, j) = 38 THEN GOSUB 210: GOTO 240
240 RETURN

90 'внутр вузол
kx1 = (T(i, j - 1) - T) / (XY(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + XY(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = (T - T(i, j + 1)) / (XY(0, i, j) / L(i, j) + XY(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = (T(i - 1, j) - T) / (XY(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + XY(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = (T - T(i + 1, j)) / (XY(1, i, j) / L(i, j) + XY(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
IF T(i, j) > Tfp AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -L(i, j) * Kgg * Kgg * (T(i, j) -
Tfp)
k = ((kx1 - kx2) / XY(0, i, j) + (ky1 - ky2) / XY(1, i, j) + 2 * Q(i, j)) / C(i, j) / r(i, j)
/ 2
RETURN

100 'гран услов 21
kx1 = A(i, j) * (G(i, j) - T)
kx2 = (T - T(i, j + 1)) / (XY(0, i, j) / L(i, j) + XY(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = (T(i - 1, j) - T) / (XY(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + XY(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = (T - T(i + 1, j)) / (XY(1, i, j) / L(i, j) + XY(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k5 = (kx1 - kx2) / XY(0, i, j) + (ky1 - ky2) / XY(1, i, j) / 2
IF T(i, j) > Tfp AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -L(i, j) * Kgg * Kgg * (T(i, j) -
Tfp)
k = (k5 + Q(i, j)) / C(i, j) / r(i, j)
```

```
'IF T(i, j) > 0 AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k5 - Q(i, j): k = 0
RETURN

110 'гран услов 22
kx1 = (T(i, j - 1) - T) / (XY(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + XY(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = A(i, j) * (T - G(i, j))
ky1 = (T(i - 1, j) - T) / (XY(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + XY(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = (T - T(i + 1, j)) / (XY(1, i, j) / L(i, j) + XY(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k5 = (kx1 - kx2) / XY(0, i, j) + (ky1 - ky2) / XY(1, i, j) / 2
IF T(i, j) > Tfp AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -L(i, j) * Kgg * Kgg * (T(i, j) -
Tfp)
k = (k5 + Q(i, j)) / C(i, j) / r(i, j)
'IF T(i, j) > 0 AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k5 - Q(i, j): k = 0
RETURN

120 'гран услов 23
kx1 = (T(i, j - 1) - T) / (XY(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + XY(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = (T - T(i, j + 1)) / (XY(0, i, j) / L(i, j) + XY(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = A(i, j) * (G(i, j) - T)
ky2 = (T - T(i + 1, j)) / (XY(1, i, j) / L(i, j) + XY(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k5 = (kx1 - kx2) / XY(0, i, j) / 2 + (ky1 - ky2) / XY(1, i, j)
IF T(i, j) > Tfp AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -L(i, j) * Kgg * Kgg * (T(i, j) -
Tfp)
k = (k5 + Q(i, j)) / C(i, j) / r(i, j)
'IF T(i, j) > 0 AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k5 - Q(i, j): k = 0
RETURN

130 'гран услов 24
kx1 = (T(i, j - 1) - T) / (XY(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + XY(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = (T - T(i, j + 1)) / (XY(0, i, j) / L(i, j) + XY(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = (T(i - 1, j) - T) / (XY(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + XY(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = A(i, j) * (T - G(i, j))
k5 = (kx1 - kx2) / XY(0, i, j) / 2 + (ky1 - ky2) / XY(1, i, j)
IF T(i, j) > Tfp AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -L(i, j) * Kgg * Kgg * (T(i, j) -
Tfp)
k = (k5 + Q(i, j)) / C(i, j) / r(i, j)
'IF T(i, j) > 0 AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k5 - Q(i, j): k = 0
RETURN

140 'гран услов 31
kx1 = A(i, j) * (G(i, j) - T)
kx2 = (T - T(i, j + 1)) / (XY(0, i, j) / L(i, j) + XY(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = A(i, j) * (G(i, j) - T)
ky2 = (T - T(i + 1, j)) / (XY(1, i, j) / L(i, j) + XY(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
```

```
k5 = (kx1 - kx2) / XY(0, i, j) + (ky1 - ky2) / XY(1, i, j)
IF T(i, j) > Tfp AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -L(i, j) * Kgg * Kgg * (T(i, j) -
Tfp) * 2
k = (k5 + Q(i, j)) / C(i, j) / r(i, j)
'IF T(i, j) > 0 AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k5 - Q(i, j): k = 0
RETURN

150 'гран услов 32
kx1 = (T(i, j - 1) - T) / (XY(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + XY(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = A(i, j) * (T - G(i, j))
ky1 = A(i, j) * (G(i, j) - T)
ky2 = (T - T(i + 1, j)) / (XY(1, i, j) / L(i, j) + XY(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k5 = (kx1 - kx2) / XY(0, i, j) + (ky1 - ky2) / XY(1, i, j)
IF T(i, j) > Tfp AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -L(i, j) * Kgg * Kgg * (T(i, j) -
Tfp) * 2
k = (k5 + Q(i, j)) / C(i, j) / r(i, j)
'IF T(i, j) > 0 AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k5 - Q(i, j): k = 0
RETURN

160 'гран услов 33
kx1 = A(i, j) * (G(i, j) - T)
kx2 = (T - T(i, j + 1)) / (XY(0, i, j) / L(i, j) + XY(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = (T(i - 1, j) - T) / (XY(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + XY(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = A(i, j) * (T - G(i, j))
k5 = (kx1 - kx2) / XY(0, i, j) + (ky1 - ky2) / XY(1, i, j)
IF T(i, j) > Tfp AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -L(i, j) * Kgg * Kgg * (T(i, j) -
Tfp) * 2
k = (k5 + Q(i, j)) / C(i, j) / r(i, j)
'IF T(i, j) > 0 AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k5 - Q(i, j): k = 0
RETURN

170 'гран услов 34
kx1 = (T(i, j - 1) - T) / (XY(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + XY(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = A(i, j) * (T - G(i, j))
ky1 = (T(i - 1, j) - T) / (XY(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + XY(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = A(i, j) * (T - G(i, j))
k5 = (kx1 - kx2) / XY(0, i, j) + (ky1 - ky2) / XY(1, i, j)
IF T(i, j) > Tfp AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -L(i, j) * Kgg * Kgg * (T(i, j) -
Tfp) * 2
k = (k5 + Q(i, j)) / C(i, j) / r(i, j)
'IF T(i, j) > 0 AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k5 - Q(i, j): k = 0
RETURN

180 'гран услов 35
```

```
kx1 = (T(i, j - 1) - T) / (XY(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + XY(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = A(i, j) * (T - G(i, j))
kx3 = (T - T(i, j + 1)) / (XY(0, i, j) / L(i, j) + XY(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = (T(i - 1, j) - T) / (XY(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + XY(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = A(i, j) * (T - G(i, j))
ky3 = (T - T(i + 1, j)) / (XY(1, i, j) / L(i, j) + XY(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k5 = (2 * kx1 - kx2 - kx3) / XY(0, i, j) / 3 + (2 * ky1 - ky2 - ky3) / XY(1, i, j) / 3
IF T(i, j) > Tfp AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -L(i, j) * Kgg * Kgg * (T(i, j) -
Tfp)
k = (k5 + Q(i, j)) / C(i, j) / r(i, j)
'IF T(i, j) > 0 AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k5 - Q(i, j): k = 0
RETURN

190 'гран услов 36
kx1 = (T(i, j - 1) - T) / (XY(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + XY(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = A(i, j) * (T - G(i, j))
kx3 = (T - T(i, j + 1)) / (XY(0, i, j) / L(i, j) + XY(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = (T(i - 1, j) - T) / (XY(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + XY(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = A(i, j) * (T - G(i, j))
ky3 = (T - T(i + 1, j)) / (XY(1, i, j) / L(i, j) + XY(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k5 = (kx1 - kx2 - 2 * kx3) / XY(0, i, j) / 3 + (2 * ky1 - ky2 - ky3) / XY(1, i, j) / 3
IF T(i, j) > Tfp AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -L(i, j) * Kgg * Kgg * (T(i, j) -
Tfp)
k = (k5 + Q(i, j)) / C(i, j) / r(i, j)
'IF T(i, j) > 0 AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k5 - Q(i, j): k = 0
RETURN

200 'гран услов 37
kx1 = (T(i, j - 1) - T) / (XY(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + XY(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = A(i, j) * (T - G(i, j))
kx3 = (T - T(i, j + 1)) / (XY(0, i, j) / L(i, j) + XY(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = (T(i - 1, j) - T) / (XY(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + XY(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = A(i, j) * (T - G(i, j))
ky3 = (T - T(i + 1, j)) / (XY(1, i, j) / L(i, j) + XY(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k5 = (2 * kx1 - kx2 - kx3) / XY(0, i, j) / 3 + (ky1 - ky2 - 2 * ky3) / XY(1, i, j) / 3
IF T(i, j) > Tfp AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -L(i, j) * Kgg * Kgg * (T(i, j) -
Tfp)
k = (k5 + Q(i, j)) / C(i, j) / r(i, j)
'IF T(i, j) > 0 AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k5 - Q(i, j): k = 0
RETURN

210 'гран услов 38
kx1 = (T(i, j - 1) - T) / (XY(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + XY(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = A(i, j) * (T - G(i, j))
```

```
kx3 = (T - T(i, j + 1)) / (XY(0, i, j) / L(i, j) + XY(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = (T(i - 1, j) - T) / (XY(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + XY(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = A(i, j) * (T - G(i, j))
ky3 = (T - T(i + 1, j)) / (XY(1, i, j) / L(i, j) + XY(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k5 = (kx1 - kx2 - 2 * kx3) / XY(0, i, j) / 3 + (ky1 - ky2 - 2 * ky3) / XY(1, i, j) / 3
IF T(i, j) > Tfp AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -L(i, j) * Kgg * Kgg * (T(i, j) -
Tfp)
k = (k5 + Q(i, j)) / C(i, j) / r(i, j)
'IF T(i, j) > 0 AND M(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k5 - Q(i, j): k = 0
RETURN

250
END SUB
```

Додаток З

Програма SVC2

```
'Дисоціація гідрату у трубопроводі в умовах СВЧ
DECLARE SUB SBC (m!, N!, xd!, Yd!, KH11!, KE01!, M11!, M01!, QnvcV!,
QnvcF!, Mg11!, Mtr11!, Mg01!, Mtr01!)
DECLARE SUB ekran (m!, N!, Qit!, Z!, i01!, i010!, j01!, j010!, X0!)
DECLARE SUB stefan (m!, N!, H!)
DECLARE SUB nomer (m!, N!)
DECLARE SUB stenkax (m!, N!, H!, Lz!)
DEF FNDT (K1, k2, K3, K4) = (K1 + 2 * k2 + 2 * K3 + K4) / 6

'характеристика огорожі
'T(m,n) - масив діючих температур
'Q(m,n) - масив діючих джерел
'L(m,n) - масив теплопроводностей
'CR(m,n) - масив теплоемкостей*масив плотностей
'xy(1,m,n) - масив кроків по координаті 0-x  1-y 2- відстань від джерела
'xy(2, i, j) - площина відстаней від джерела і Q(i, j)
'F(m,n) - масив функций (гран условия, фронты):0- пропуск 1- счет внутр узла
'21,22,23,24- гран услов 31,32,33,34- кутові вузли зовнішні
'35,36,37,38- кутові вузли внутрішні
'G(m,n) - масив граничных температур
'A(m,n) - масив коэф теплобмена для гран условий
'M(m,n) - масив масс
'TF(m,n) - масив температур фазового переходу
'Rr(m,n) - теплота фазового переходу
'Xd, Yd - координати джерела випромінення

m = 26' Y по вертикалі
N = 88' X по горизонталі
H0 = .5 ' крок часовий, cek
xd = 3: Yd = 13'координати джерела у ділянках
i01 = 1: i010 = 10: j01 = 1: j010 = 10'початкові координати курсора
X0 = 1'номер сторінки
an1$ = "SVC1.dat": an2$ = "SVC2.dat"
'початкові умови
H = H0
T10 = -5
T1 = T10 'початковий розподіл температур
Q1 = 0 'початкові джерела теплоти
Lz = 23 'коеф теплообміну на зовн поверхні
Lv = 8 'коеф теплообміну на внутр поверхні
TF = 23 'температура фазового переходу гідрату
```

```
P0 = 10000'потужність НВЧ випромінення на вході Вт
KKD = .9'ККД випромінювача

DIM SHARED t(m, N), Q(m, N), L(m, N), CR(m, N), xy(2, m, N)
DIM SHARED F(m, N), G(m, N), A(m, N), m(m, N), TF(m, N), Rr(m, N)
DIM SHARED dz, k02
'Открытие рабочих файлов
OPEN an1$ FOR OUTPUT AS #1
OPEN an2$ FOR OUTPUT AS #2

'задання робочоі області: j - горизонталь i - вертикаль
'сталева труба
i = 2: FOR j = 2 TO N - 1: F(i, j) = 2: NEXT j
i = 3: FOR j = 2 TO N - 1: F(i, j) = 2: NEXT j
i = 24: FOR j = 2 TO N - 1: F(i, j) = 2: NEXT j
i = 25: FOR j = 2 TO N - 1: F(i, j) = 2: NEXT j
'гідрат/лід усередині труби
FOR i = 4 TO 23: FOR j = 2 TO N - 1: F(i, j) = 1: NEXT j, i
FOR i = 1 TO m: FOR j = 1 TO N: G(i, j) = T10: NEXT j, i
FOR i = 1 TO m: FOR j = 1 TO N
IF F(i, j) = 0 THEN t(i, j) = G(i, j)
IF F(i, j) = 1 THEN t(i, j) = T1: Q(i, j) = Q1: A(i, j) = Lv: TF(i, j) = TF
IF F(i, j) = 2 THEN t(i, j) = T1: Q(i, j) = Q1: A(i, j) = Lz: TF(i, j) = 1400
NEXT j, i

l1 = .5: C1 = 2200: r1 = 899: R11 = 3060000'метановий гідрат
'l1 = .5: C1 = 2200: r1 = 899: R11 = 6640000 'пропановий гідрат
'l1 = 2.2: C1 = 2060: r1 = 917: R11 = 333000'лід
l2 = 5: C2 = 460: r2 = 7850: R21 = 84000'проба
'l2 = 50: C2 = 460: r2 = 7850: R21 = 84000'сталь
k02 = 11.2 * 11.2
Rtr = .06'зовнішній радіус труби
dx = .5' крок в м по горизонталі
dy = .005'крок по радіусу
dz = .005
'джерела теплонадходжень від СВЧ випромінення
QnvcV = P0 * KKD / 3.1415 / (.05 ^ 2)
QnvcF = P0 * KKD / 3.1415 / .05 / 2
Mg11 = .737'коеф затух гідрат
Mtr11 = .00379 'коеф затух сталь
Mg01 = .152'коеф затух гідрат
Mtr01 = .00954 'коеф затух сталь
M11 = 2 * (Mg11 + Mtr11)
M01 = 2 * (Mg01 + Mtr01)
```

```
KH11 = .757: KE01 = .243'коефіціэнти потужності хвиль н11 та E01

FOR i = 1 TO m: FOR j = 1 TO N
IF F(i, j) = 1 THEN L(i, j) = l1: CR(i, j) = C1 * r1: Rr(i, j) = R11
IF F(i, j) = 2 THEN L(i, j) = l2: CR(i, j) = C2 * r2: Rr(i, j) = R21
NEXT j, i

FOR i = 1 TO m: FOR j = 1 TO N: xy(0, i, j) = dx: xy(1, i, j) = dy
NEXT j, i
FOR i = 1 TO m: FOR j = 1 TO N:
IF F(i, j) = 0 THEN m(i, j) = 0
IF F(i, j) = 1 THEN m(i, j) = xy(0, i, j) * xy(1, i, j) * r1 * dz
IF F(i, j) = 2 THEN m(i, j) = xy(0, i, j) * xy(1, i, j) * r2 * dz
NEXT j, i

'визначення Z(ij)
FOR i = 1 TO m: FOR j = 1 TO N
IF F(i, j) > 0 THEN xy(2, i, j) = SQR((i - Yd) ^ 2 * dy ^ 2 + (j - xd) ^ 2 * dx ^ 2)
NEXT j, i

CLS
nomer m, N
ekran m, N, Qit, Z, i01, i010, j01, j010, X0

Z = 0'початок розрахунку
10 Z = Z + H
SBC m, N, xd, Yd, KH11, KE01, M11, M01, QnvcV, QnvcF, Mg11, Mtr11, Mg01,
Mtr01
stenkax m, N, H, Lz
stefan m, N, H

IF Z / 10 <> INT(Z / 10) THEN 10
ekran m, N, Qit, Z, i01, i010, j01, j010, X0

IF Z / 3600 <> INT(Z / 3600) THEN 10
'вивід в файли
FOR i = 1 TO m: FOR j = 0 TO N
IF j = 0 THEN PRINT #1, USING "###.## "; Z / 3600;
IF j = 0 THEN PRINT #2, USING "###.## "; Z / 3600;
IF j = 0 THEN 12
IF j = N THEN PRINT #1, USING "###.## "; t(i, j)
IF j = N THEN PRINT #2, USING "###.## "; m(i, j)
IF j = N THEN 12
PRINT #1, USING "###.## "; t(i, j);
```

```
PRINT #2, USING "#.#### "; m(i, j);
12
NEXT j, i
IF Qit = 0 GOTO 10
END

SUB ekran (m, N, Qit, Z, i01, i010, j01, j010, X0)
X = X0: N$ = CHR$(0): i1 = i01: i10 = i010: j1 = j01: j10 = j010
Msum = 0
FOR i = 4 TO 23: FOR j = 2 TO N - 1: Msum = Msum + m(i, j)
NEXT j, i
IF Msum = 0 THEN Qit = 1: GOTO 128

270
IF i1 < 1 THEN i1 = 1
IF i1 > m - 9 THEN i1 = m - 9
IF i10 > m THEN i10 = m
IF i10 < 10 THEN i10 = 10
IF j1 < 1 THEN j1 = 1
IF j1 > N - 9 THEN j1 = N - 9
IF j10 > N THEN j10 = N
IF j10 < 10 THEN j10 = 10
LOCATE 1, 1: COLOR 7
PRINT USING "z=###### хв Mg=####.##"; Z / 60; Msum
LOCATE 4, 5: COLOR 11
FOR j = j1 TO j10: PRINT USING "  ##  |"; j; : NEXT j
PRINT
FOR i = i1 TO i10: PRINT USING "## |"; i: NEXT i
FOR i = i1 TO i10: FOR j = j1 TO j10
iy = i - i1 + 5: jx = (j - j1 + 1) * 7 - 6: LOCATE iy, jx + 4
IF X = 1 AND F(i, j) = 0 THEN COLOR 8: PRINT USING "####.#|"; t(i, j);
IF X = 1 AND F(i, j) > 0 THEN COLOR 7: PRINT USING "####.#|"; t(i, j);
IF X = 2 AND F(i, j) = 0 THEN COLOR 8: PRINT USING "#.####|"; m(i, j);
IF X = 2 AND F(i, j) > 0 THEN COLOR 7: PRINT USING "#.####|"; m(i, j);
IF X = 3 AND F(i, j) = 0 THEN COLOR 8: PRINT USING "######|"; F(i, j);
IF X = 3 AND F(i, j) > 0 THEN COLOR 7: PRINT USING "######|"; F(i, j);
IF X = 4 AND F(i, j) = 0 THEN COLOR 8: PRINT USING "###.##|"; L(i, j);
IF X = 4 AND F(i, j) > 0 THEN COLOR 7: PRINT USING "###.##|"; L(i, j);
IF X = 5 AND F(i, j) = 0 THEN COLOR 8: PRINT USING "######|"; CR(i, j) /
1000;
IF X = 5 AND F(i, j) > 0 THEN COLOR 7: PRINT USING "######|"; CR(i, j) /
1000;
IF X = 6 AND F(i, j) = 0 THEN COLOR 8: PRINT USING "######|"; 0;
IF X = 6 AND F(i, j) > 0 THEN COLOR 7: PRINT USING "######|"; 0;
```

```
IF X = 7 AND F(i, j) = 0 THEN COLOR 8: PRINT USING "#.####|"; xy(0, i, j);
IF X = 7 AND F(i, j) > 0 THEN COLOR 7: PRINT USING "#.####|"; xy(0, i, j);
IF X = 8 AND F(i, j) = 0 THEN COLOR 8: PRINT USING "###.##|"; xy(2, i, j);
IF X = 8 AND F(i, j) > 0 THEN COLOR 7: PRINT USING "###.##|"; xy(2, i, j);
IF Q(i, j) < 0 THEN 129
IF X = 9 AND F(i, j) = 0 THEN COLOR 8: PRINT USING "####.#|"; Q(i, j);
IF X = 9 AND F(i, j) > 0 THEN COLOR 7: PRINT USING "####.#|"; Q(i, j);
GOTO 127
129
IF X = 9 AND F(i, j) = 0 THEN COLOR 8: PRINT USING "######|"; Q(i, j) /
1000;
IF X = 9 AND F(i, j) > 0 THEN COLOR 7: PRINT USING "######|"; Q(i, j) /
1000;
127 NEXT j, i
PRINT : PRINT : COLOR 10
PRINT "|<1> T|<2> M|<3> F|<4> L|<5> C|R <6>|X <7>|Y <8>|Q <9>|";
PRINT "Счет - <Enter>|Выход - <Esc>| ^ v < > |";
126 L$ = INKEY$
IF L$ = CHR$(27) THEN Qit = 1: GOTO 128'вийти
IF L$ = CHR$(13) THEN Qit = 0: GOTO 128'продовжити розрахунок
IF L$ = "1" THEN X = 1: GOTO 270
IF L$ = "2" THEN X = 2: GOTO 270
IF L$ = "3" THEN X = 3: GOTO 270
IF L$ = "4" THEN X = 4: GOTO 270
IF L$ = "5" THEN X = 5: GOTO 270
IF L$ = "6" THEN X = 6: GOTO 270
IF L$ = "7" THEN X = 7: GOTO 270
IF L$ = "8" THEN X = 8: GOTO 270
IF L$ = "9" THEN X = 9: GOTO 270
IF L$ = N$ + CHR$(72) THEN i1 = i1 - 1: i10 = i10 - 1: GOTO 270
IF L$ = N$ + CHR$(80) THEN i1 = i1 + 1: i10 = i10 + 1: GOTO 270
IF L$ = N$ + CHR$(75) THEN j1 = j1 - 1: j10 = j10 - 1: GOTO 270
IF L$ = N$ + CHR$(77) THEN j1 = j1 + 1: j10 = j10 + 1: GOTO 270
'GOTO 126
'71 - Home
'73 - PgUp
'79 - End
'81 - PgDn
'82/83 - Ins/Del
'xy(1,m,n) - масив кроків по координаті 0-x  1-y
'GOTO 270
128
i01 = i1: i010 = i10: j01 = j1: j010 = j10: X0 = X
END SUB
```

```
SUB nomer (m, N)
'F(m,n) - масив функций (гран условия, фронты):
'0- пропуск 1- счет внутр узла
'
'21,22,23,24- гран услов
'31,32,33,34- кутові вузли зовнішні
'35,36,37,38- кутові вузли внутрішні
'FOR i = 1 TO m: FOR j = 1 TO N: IF f(i, j) > 1 THEN f(i, j) = 1
'NEXT j, i
FOR i = 1 TO m - 1: FOR j = 1 TO N - 1
IF F(i, j) = 0 THEN 22
'IF F(i, j) = 34 THEN STOP
s1 = F(i, j - 1) + F(i, j + 1): s2 = F(i - 1, j) + F(i + 1, j)
IF s1 = 0 OR s2 = 0 THEN F(i, j) = 0
22 NEXT j, i

FOR i = 1 TO m: FOR j = 1 TO N
IF F(i, j) = 0 THEN 20
IF i = m OR j = N THEN GOSUB 220: GOTO 20
IF F(i, j - 1) = 0 AND F(i - 1, j) > 0 AND F(i + 1, j) > 0 THEN F(i, j) = 21
IF F(i, j + 1) = 0 AND F(i - 1, j) > 0 AND F(i + 1, j) > 0 THEN F(i, j) = 22
IF F(i - 1, j) = 0 AND F(i, j - 1) > 0 AND F(i, j + 1) > 0 THEN F(i, j) = 23
IF F(i + 1, j) = 0 AND F(i, j - 1) > 0 AND F(i, j + 1) > 0 THEN F(i, j) = 24
IF F(i, j - 1) = 0 AND F(i - 1, j) = 0 THEN F(i, j) = 31
IF F(i, j + 1) = 0 AND F(i - 1, j) = 0 THEN F(i, j) = 32
IF F(i, j - 1) = 0 AND F(i + 1, j) = 0 THEN F(i, j) = 33
IF F(i, j + 1) = 0 AND F(i + 1, j) = 0 THEN F(i, j) = 34
IF F(i, j + 1) > 0 AND F(i + 1, j) > 0 AND F(i + 1, j + 1) = 0 THEN F(i, j) = 35
IF F(i, j - 1) > 0 AND F(i + 1, j) > 0 AND F(i + 1, j - 1) = 0 THEN F(i, j) = 36
IF F(i, j + 1) > 0 AND F(i - 1, j) > 0 AND F(i - 1, j + 1) = 0 THEN F(i, j) = 37
IF F(i, j - 1) > 0 AND F(i - 1, j) > 0 AND F(i - 1, j - 1) = 0 THEN F(i, j) = 38
20 NEXT j, i
GOTO 230

220 IF i = m AND j = N THEN F(i, j) = 34: GOTO 225
'IF F(i, j - 1) = 0 AND i = 1 THEN F(i, j) = 31: STOP: GOTO 225
'IF F(i - 1, j) = 0 AND j = 1 THEN F(i, j) = 31: GOTO 225
'IF F(i, j - 1) > 0 AND i = 1 THEN F(i, j) = 32: GOTO 225
IF F(i - 1, j) = 0 AND j = N THEN F(i, j) = 32: GOTO 225
IF i = m THEN IF F(i, j - 1) = 0 THEN F(i, j) = 33: GOTO 225
'IF F(i, j - 1) > 0 AND j = 1 THEN F(i, j) = 33: GOTO 225
IF i = m THEN IF F(i, j + 1) = 0 THEN F(i, j) = 34: GOTO 225
IF j = N THEN IF F(i + 1, j) = 0 THEN F(i, j) = 34: GOTO 225
```

```
IF j = N THEN IF F(i, j - 1) > 0 AND F(i - 1, j) > 0 AND F(i + 1, j) > 0 THEN F(i,
j) = 22
IF i = m THEN IF F(i - 1, j) > 0 AND F(i, j - 1) > 0 AND F(i, j + 1) > 0 THEN F(i,
j) = 24

225
RETURN

230
FOR i = 1 TO m: FOR j = 1 TO N: G(i, j) = t(i, j): NEXT j, i
END SUB

SUB SBC (m, N, xd, Yd, KH11, KE01, M11, M01, QnvcV, QnvcF, Mg11, Mtr11,
Mg01, Mtr01)
'Розрахунок джерел від НВЧ
'1 - гідрат
'2 - труба
'Zpr0 - Z0 для напрямку вправо від джерела
'Zli0 - Z0 для напрямку вліво від джерела
t8 = -33

'наличие гидрата
gg = 0' ВПРАВО
FOR j = xd TO N: FOR i = 4 TO 23
IF F(i, j) = 1 OR F(i, j) = 22 OR F(i, j) = 24 THEN gg = j: Zpr0 = gg: GOTO 300
IF F(i, j) = 33 OR F(i, j) = 31 THEN gg = j: Zpr0 = gg: GOTO 300
NEXT i, j
GOTO 330

300  FOR j = xd TO gg - 1
IF F(3, j) = 2 THEN F(3, j) = 3
IF F(24, j) = 2 THEN F(24, j) = 3
NEXT j
FOR j = gg TO N
IF F(3, j) = 3 THEN F(3, j) = 2
IF F(24, j) = 3 THEN F(24, j) = 2
NEXT j

330 gg = 0' ВЛІВО
FOR j = xd TO 1 STEP -1: FOR i = 1 TO m
IF F(i, j) = 1 OR F(i, j) = 21 THEN gg = j: Zli0 = gg: GOTO 310
NEXT i, j
GOTO 320
```

```
310  FOR j = xd TO gg - 1 STEP -1
IF F(3, j) = 2 THEN F(3, j) = 3
IF F(24, j) = 2 THEN F(24, j) = 3
NEXT j
FOR j = gg TO 1 STEP -1
IF F(3, j) = 3 THEN F(3, j) = 2
IF F(24, j) = 3 THEN F(24, j) = 2
NEXT j

320 'визначення потужності джерел СВЧ
FOR i = 4 TO 23: FOR j = 1 TO N
IF F(i, j) = 0 THEN Q(i, j) = 0
IF F(i, j) = 1 THEN GOSUB 360
IF F(i, j) = 21 THEN GOSUB 360
IF F(i, j) = 22 THEN GOSUB 360
IF F(i, j) = 23 THEN GOSUB 360'Q(i, j) = 0
IF F(i, j) = 24 THEN GOSUB 360'Q(i, j) = 0
IF F(i, j) = 31 THEN GOSUB 360
IF F(i, j) = 33 THEN GOSUB 360'Q(i, j) = 0
IF F(i, j) = 36 THEN GOSUB 360'Q(i, j) = 0
IF F(i, j) = 38 THEN GOSUB 360'Q(i, j) = 0
NEXT j, i

FOR i = 1 TO m: FOR j = 1 TO N
IF F(i, j) = 2 AND i = 3 THEN GOSUB 370
IF F(i, j) = 21 AND i = 3 THEN GOSUB 370
IF F(i, j) = 22 AND i = 3 THEN GOSUB 370
IF F(i, j) = 2 AND i = 24 THEN GOSUB 370
IF F(i, j) = 21 AND i = 24 THEN GOSUB 370
IF F(i, j) = 22 AND i = 24 THEN GOSUB 370
IF F(i, j) = 3 AND i = 3 THEN GOSUB 390
IF F(i, j) = 24 AND i = 3 THEN GOSUB 390
IF F(i, j) = 33 AND i = 3 THEN GOSUB 390
IF F(i, j) = 3 AND i = 24 THEN GOSUB 390
IF F(i, j) = 23 AND i = 24 THEN GOSUB 390
IF F(i, j) = 31 AND i = 24 THEN GOSUB 390

NEXT j, i
GOTO 380

360 'гідрат
Q(i, j) = KH11 * Mg11 * EXP(-M11 * (xy(2, i, j) - xy(2, i, Zpr0))) * EXP(-2 *
Mtr11 * xy(2, i, j))
```

```
Q(i, j) = Q(i, j) + KE01 * Mg01 * EXP(-M01 * (xy(2, i, j) - xy(2, i, Zpr0))) *
EXP(-2 * Mtr01 * xy(2, i, j))
Q(i, j) = QnvcV * Q(i, j) * xy(0, i, j) * xy(1, i, j)
'холод з ГГ
IF t(i, j) > t8 THEN Qgg = -L(i, j) * k02 * (t(i, j) - t8) * xy(0, i, j) * xy(1, i, j)
Q(i, j) = Q(i, j) + Qgg
RETURN

370 'сталь+гідрат
IF i = 4 THEN STOP
Q(i, j) = KH11 * Mtr11 * EXP(-M11 * xy(2, i, j)) * EXP(-2 * Mtr11 * xy(2, i, j))
Q(i, j) = Q(i, j) + KE01 * Mtr01 * EXP(-M01 * xy(2, i, j)) * EXP(-2 * Mtr01 *
xy(2, i, j))
Q(i, j) = QnvcF * Q(i, j) * xy(0, i, j)
RETURN

390 'сталь
Q(i, j) = QnvcF * (KH11 * Mtr11 * EXP(-2 * Mtr11 * xy(2, i, j)) + KE01 * Mtr01
* EXP(-2 * Mtr01 * xy(2, i, j)))
Q(i, j) = Q(i, j) * xy(0, i, j)
RETURN

380 END SUB

SUB stefan (m, N, H)
S = 0' зміна статусу ячейки

FOR i = 1 TO m: FOR j = 1 TO N
IF F(i, j) = 0 THEN 260
IF Rr(i, j) <= 0 THEN Q(i, j) = 0: GOTO 260
IF m(i, j) > 0 AND Q(i, j) < 0 THEN m(i, j) = m(i, j) + 2 * xy(0, i, j) * xy(1, i, j) *
Q(i, j) * H * dz / Rr(i, j): Q(i, j) = 0
IF m(i, j) < 0 THEN m(i, j) = 0: F(i, j) = 0: Q(i, j) = 0: S = 1
260 NEXT j, i
IF S > 0 THEN nomer m, N
END SUB

SUB stenkax (m, N, H, Lz)

FOR i = 1 TO m: FOR j = 1 TO N
IF F(i, j) = 0 THEN 50
Q0 = Q(i, j) / dz: IF Q(i, j) > 100000 THEN STOP
t = t(i, j): GOSUB 80: K1 = k * H: Q1 = Q(i, j)
t = t(i, j) + K1 / 2: GOSUB 80: k2 = k * H: Q2 = Q(i, j)
```

```
t = t(i, j) + k2 / 2: GOSUB 80: K3 = k * H: Q3 = Q(i, j)
t = t(i, j) + K3: GOSUB 80: K4 = k * H: Q4 = Q(i, j)
t(i, j) = t(i, j) + FNDT(K1, k2, K3, K4)
Q(i, j) = FNDT(Q1, Q2, Q3, Q4)
50 NEXT j, i
GOTO 250

80 IF F(i, j) = 1 THEN GOSUB 90: GOTO 240
IF F(i, j) = 2 THEN GOSUB 90: GOTO 240
IF F(i, j) = 3 THEN GOSUB 90: GOTO 240
IF F(i, j) = 21 THEN GOSUB 100: GOTO 240
IF F(i, j) = 22 THEN GOSUB 110: GOTO 240
IF F(i, j) = 23 THEN GOSUB 120: GOTO 240
IF F(i, j) = 24 THEN GOSUB 130: GOTO 240
IF F(i, j) = 31 THEN GOSUB 140: GOTO 240
IF F(i, j) = 32 THEN GOSUB 150: GOTO 240
IF F(i, j) = 33 THEN GOSUB 160: GOTO 240
IF F(i, j) = 34 THEN GOSUB 170: GOTO 240
IF F(i, j) = 35 THEN GOSUB 180: GOTO 240
IF F(i, j) = 36 THEN GOSUB 190: GOTO 240
IF F(i, j) = 37 THEN GOSUB 200: GOTO 240
IF F(i, j) = 38 THEN GOSUB 210: GOTO 240
240 RETURN

90 'внутр вузол
'STOP
kx1 = (t(i, j - 1) - t) / (xy(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + xy(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = (t - t(i, j + 1)) / (xy(0, i, j) / L(i, j) + xy(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = (t(i - 1, j) - t) / (xy(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + xy(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = (t - t(i + 1, j)) / (xy(1, i, j) / L(i, j) + xy(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k = ((kx1 - kx2) / xy(0, i, j) / 2 + (ky1 - ky2) / xy(1, i, j)) / 2 + Q0
IF t(i, j) > TF(i, j) AND m(i, j) > 0 AND Rr(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k
k = (k + Q(i, j)) / CR(i, j)
RETURN

100 'гран услов 21
kx1 = A(i, j) * (G(i, j) - t)
kx2 = (t - t(i, j + 1)) / (xy(0, i, j) / L(i, j) + xy(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = (t(i - 1, j) - t) / (xy(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + xy(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = (t - t(i + 1, j)) / (xy(1, i, j) / L(i, j) + xy(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k = (kx1 - kx2) / xy(0, i, j) + (ky1 - ky2) / xy(1, i, j) / 2 + Q0
IF t(i, j) > TF(i, j) AND m(i, j) > 0 AND Rr(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k
k = (k + Q(i, j)) / CR(i, j)
RETURN
```

```
110 'гран услов 22
kx1 = (t(i, j - 1) - t) / (xy(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + xy(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = A(i, j) * (t - G(i, j))
ky1 = (t(i - 1, j) - t) / (xy(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + xy(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = (t - t(i + 1, j)) / (xy(1, i, j) / L(i, j) + xy(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k = (kx1 - kx2) / xy(0, i, j) + (ky1 - ky2) / xy(1, i, j) / 2 + Q0
IF t(i, j) > TF(i, j) AND m(i, j) > 0 AND Rr(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k
k = (k + Q(i, j)) / CR(i, j)
RETURN

120 'гран услов 23
kx1 = (t(i, j - 1) - t) / (xy(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + xy(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = (t - t(i, j + 1)) / (xy(0, i, j) / L(i, j) + xy(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = A(i, j) * (G(i, j) - t)
ky2 = (t - t(i + 1, j)) / (xy(1, i, j) / L(i, j) + xy(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k = (kx1 - kx2) / xy(0, i, j) / 2 + (ky1 - ky2) / xy(1, i, j) + Q0
IF t(i, j) > TF(i, j) AND m(i, j) > 0 AND Rr(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k
k = (k + Q(i, j)) / CR(i, j)
RETURN

130 'гран услов 24
kx1 = (t(i, j - 1) - t) / (xy(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + xy(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = (t - t(i, j + 1)) / (xy(0, i, j) / L(i, j) + xy(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = (t(i - 1, j) - t) / (xy(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + xy(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = A(i, j) * (t - G(i, j))
k = (kx1 - kx2) / xy(0, i, j) / 2 + (ky1 - ky2) / xy(1, i, j) + Q0
IF t(i, j) > TF(i, j) AND m(i, j) > 0 AND Rr(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k
k = (k + Q(i, j)) / CR(i, j)
RETURN

140 'гран услов 31
kx1 = A(i, j) * (G(i, j) - t)
kx2 = (t - t(i, j + 1)) / (xy(0, i, j) / L(i, j) + xy(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = A(i, j) * (G(i, j) - t)
ky2 = (t - t(i + 1, j)) / (xy(1, i, j) / L(i, j) + xy(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k = (kx1 - kx2) / xy(0, i, j) + (ky1 - ky2) / xy(1, i, j) + Q0
IF t(i, j) > TF(i, j) AND m(i, j) > 0 AND Rr(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k * 2
k = (k + Q(i, j) / 2) / CR(i, j)
RETURN

150 'гран услов 32
kx1 = (t(i, j - 1) - t) / (xy(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + xy(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = A(i, j) * (t - G(i, j))
```

```
ky1 = A(i, j) * (G(i, j) - t)
ky2 = (t - t(i + 1, j)) / (xy(1, i, j) / L(i, j) + xy(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k = (kx1 - kx2) / xy(0, i, j) + (ky1 - ky2) / xy(1, i, j) + Q0
IF t(i, j) > TF(i, j) AND m(i, j) > 0 AND Rr(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k * 2
k = (k + Q(i, j) / 2) / CR(i, j)
RETURN

160 'гран услов 33
kx1 = A(i, j) * (G(i, j) - t)
kx2 = (t - t(i, j + 1)) / (xy(0, i, j) / L(i, j) + xy(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = (t(i - 1, j) - t) / (xy(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + xy(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = A(i, j) * (t - G(i, j))
k = (kx1 - kx2) / xy(0, i, j) + (ky1 - ky2) / xy(1, i, j) + Q0
IF t(i, j) > TF(i, j) AND m(i, j) > 0 AND Rr(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k * 2
k = (k + Q(i, j) / 2) / CR(i, j)
RETURN

170 'гран услов 34 деление на 0!!!
IF L(i, j - 1) = 0 THEN k = 0: GOTO 172
kx1 = (t(i, j - 1) - t) / (xy(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + xy(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = A(i, j) * (t - G(i, j))
ky1 = (t(i - 1, j) - t) / (xy(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + xy(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = A(i, j) * (t - G(i, j))
k = (kx1 - kx2) / xy(0, i, j) + (ky1 - ky2) / xy(1, i, j) + Q0
IF t(i, j) > TF(i, j) AND m(i, j) > 0 AND Rr(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k * 2
k = (k + Q(i, j) / 2) / CR(i, j)
172
RETURN

180 'гран услов 35
kx1 = (t(i, j - 1) - t) / (xy(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + xy(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = A(i, j) * (t - G(i, j))
kx3 = (t - t(i, j + 1)) / (xy(0, i, j) / L(i, j) + xy(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = (t(i - 1, j) - t) / (xy(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + xy(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = A(i, j) * (t - G(i, j))
ky3 = (t - t(i + 1, j)) / (xy(1, i, j) / L(i, j) + xy(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k = (2 * kx1 - kx2 - kx3) / xy(0, i, j) / 3 + (2 * ky1 - ky2 - ky3) / xy(1, i, j) / 3 + Q0
IF t(i, j) > TF(i, j) AND m(i, j) > 0 AND Rr(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k
k = (k + Q(i, j)) / CR(i, j)
RETURN

190 'гран услов 36
kx1 = (t(i, j - 1) - t) / (xy(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + xy(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = A(i, j) * (t - G(i, j))
```

```
kx3 = (t - t(i, j + 1)) / (xy(0, i, j) / L(i, j) + xy(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = (t(i - 1, j) - t) / (xy(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + xy(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = A(i, j) * (t - G(i, j))
ky3 = (t - t(i + 1, j)) / (xy(1, i, j) / L(i, j) + xy(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k = (kx1 - kx2 - 2 * kx3) / xy(0, i, j) / 3 + (2 * ky1 - ky2 - ky3) / xy(1, i, j) / 3 + Q0
IF t(i, j) > TF(i, j) AND m(i, j) > 0 AND Rr(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k
k = (k + Q(i, j)) / CR(i, j)
RETURN

200 'гран услов 37
kx1 = (t(i, j - 1) - t) / (xy(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + xy(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = A(i, j) * (t - G(i, j))
kx3 = (t - t(i, j + 1)) / (xy(0, i, j) / L(i, j) + xy(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = (t(i - 1, j) - t) / (xy(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + xy(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = A(i, j) * (t - G(i, j))
ky3 = (t - t(i + 1, j)) / (xy(1, i, j) / L(i, j) + xy(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k = (2 * kx1 - kx2 - kx3) / xy(0, i, j) / 3 + (ky1 - ky2 - 2 * ky3) / xy(1, i, j) / 3 + Q0
IF t(i, j) > TF(i, j) AND m(i, j) > 0 AND Rr(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k
k = (k + Q(i, j)) / CR(i, j)
RETURN

210 'гран услов 38
kx1 = (t(i, j - 1) - t) / (xy(0, i, j - 1) / L(i, j - 1) + xy(0, i, j) / L(i, j))
kx2 = A(i, j) * (t - G(i, j))
kx3 = (t - t(i, j + 1)) / (xy(0, i, j) / L(i, j) + xy(0, i, j + 1) / L(i, j + 1))
ky1 = (t(i - 1, j) - t) / (xy(1, i - 1, j) / L(i - 1, j) + xy(1, i, j) / L(i, j))
ky2 = A(i, j) * (t - G(i, j))
ky3 = (t - t(i + 1, j)) / (xy(1, i, j) / L(i, j) + xy(1, i + 1, j) / L(i + 1, j))
k = (kx1 - kx2 - 2 * kx3) / xy(0, i, j) / 3 + (ky1 - ky2 - 2 * ky3) / xy(1, i, j) / 3 + Q0
IF t(i, j) > TF(i, j) AND m(i, j) > 0 AND Rr(i, j) > 0 THEN Q(i, j) = -k
k = (k + Q(i, j)) / CR(i, j)
RETURN

250

END SUB
```

Додаток И

МІНІСТЕРСТВО
ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ПОЛТАВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЮРІЯ КОНДРАТЮКА
Першотравневий проспект, 24, м. Полтава, Україна, 36011
Тел./факс +38 (0532) 56-98-94;
+38 (0532) 60-87-30 (приймальня)
web: www.pntu.edu.ua
e-mail: rector@pntu.edu.ua; kanc@pntu.edu.ua
код ЄДРПОУ 02071100

MINISTRY
OF EDUCATION AND SCIENCE
OF UKRAINE
POLTAVA NATIONAL TECHNICAL
YURI KONDRATYUK UNIVERSITY
Pershotravneva Avenue 24, Poltava, 36011, Ukraine
Tel./fax +38 (0532) 56-98-94;
+38 (0532) 60-87-30 (reception)
web: www.pntu.edu.ua
e-mail: rector@pntu.edu.ua; kanc@pntu.edu.ua
EDRPOU code 02071100

21.10.2019 № 33-11-1885 на №_____від_____

ДОВІДКА
про впровадження результатів докторської дисертаційної роботи у освітньо-наукову діяльність

Цією довідкою підтверджується, що результати наукових досліджень та технологічні розробки кандидата технічних наук, доцента Кутного Богдана Андрійовича, які викладено у дисертаційній роботі на тему: «Розвиток теоретичних основ термодинамічної стабільності газових гідратів та вуглеводневих сумішей» на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, впроваджено в освітню та наукову діяльність з підготовки наукових кадрів вищої кваліфікації Полтавського національного технічного університету імені Юрія Кондратюка.

Викладені у роботі теоретичні та практичні положення використовуються при підготовці фахівців в аспірантурі для здобуття освітнього рівня доктора філософії за спеціальністю 05.14.16 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика, магістратурі для здобуття освітнього рівня за спеціальністю 144 – Теплоенергетика, а також при виконанні держбюджетної роботи 0115U002420 «Дослідження впливу термодинамічних параметрів фазових переходів у системах із газовими гідратами на ефективність газогідратних технологій», виконання якої здійснювалось у 2015–2017 роках.

Довідка видана для подання у спеціалізовану вчену раду за місцем захисту дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук.

Перший проректор, проректор
з науково-педагогічної роботи Богдан КОРОБКО

Національна академія
наук України

ПОЛТАВСЬКА ГРАВІМЕТРИЧНА
ОБСЕРВАТОРІЯ
ІНСТИТУТУ ГЕОФІЗИКИ
ім. С.І. СУББОТІНА
36029, Полтава, Мясоєдова, 27/29
Для телеграм: Полтава, гео
Тел.: 7-20-39
Факс: 56-92-38
Ел.-пошта - pgo@poltava.ukrtel.net

National Academy
of Sciences of the Ukraine

POLTAVA GRAVIMETRICAL
OBSERVATORY
of INSTITUTE of GEOPHYSICS

36029, Poltava,
Myasoedova, 27/29
Tel.: 7-20-39
Fax: 56-92-38
E-mail: pgo@poltava.ukrtel.net

5 грудня 2019 р. № 26

На № _____

ДОВІДКА
про впровадження результатів докторської дисертаційної роботи у наукову діяльність

Цією довідкою підтверджується, що результати наукових досліджень та технологічні розробки кандидата технічних наук, доцента Кутного Богдана Андрійовича, які викладено у дисертаційній роботі на тему: «Розвиток теоретичних основ термодинамічної стабільності газових гідратів та вуглеводневих сумішей» на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, впроваджено в наукову діяльність Полтавської гравіметричної обсерваторії Інституту геофізики імені С. І. Субботіна НАН України.

Викладені у роботі теоретичні та практичні положення використовувалися при виконанні окремих етапів держбюджетної теми «Спостереження і моделювання впливу гідрометеорологічних факторів на результати геодинамічних досліджень з метою врахування та методичного виключення їх збурюючої дії» у 2013 та 2014 роках. Державний реєстраційний номер роботи 0111U003467.

Довідка видана для подання у спеціалізовану вчену раду за місцем захисту дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук.

Директор Полтавської гравіметричної
обсерваторії Інституту геофізики
імені С. І. Субботіна НАН України _____ М. В. Лубков

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

А К Т
впровадження у навчальний процес результатів дисертаційної роботи

Кафедра: будівництва та енергоефективних будівель

дисертаційна робота: Розвиток теоретичних основ термодинамічної стабільності газових гідратів та вуглеводневих сумішей

на здобуття наукового ступеня: доктора технічних наук

спеціальність: 05.14.06 – технічна теплофізика та промислова теплоенерегетика

Організація: ІФНТУНГ

Дисертант (ПІП): Кутний Богдан Андрійович

Ми, що нижче підписалися

зав. каф.	*Артим Володимир Іванович*
директор інституту	*Мазур Мирослав Павлович*
проректор з наукової роботи	*Чудик Ігор Іванович*

засвідчуємо, що результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес

у дисципліні	Енергозберігаючі технології
рівень вищої освіти, курс, спеціальність	Перший рівень вищої освіти, 4 курс, спеціальність 192 – Будівництво та цивільна інженерія
у дисципліні	Енергозбереження та енергоменеджмент
рівень вищої освіти, курс, спеціальність	Другий рівень вищої освіти, 5 курс, спеціальність 144 – Теплоенергетика

Завідувач кафедри: **В.І. Артим**

Директор інституту: **М.П. Мазур**

Проректор з наукової роботи: **І.І. Чудик**

Україна
Акціонерне товариство
«Укргазвидобування»
Філія Бурове управління «Укрбургаз»
Ідентифікаційний код 00156392
Полтавське відділення
бурових робіт
№ 07-1625
«30» 09 2020
36015, м. Полтава, вул. Ковалівська, 5

ЗАТВЕРДЖУЮ
Головний інженер
Полтавського відділення
бурових робіт
_____ А.І. Василик
«__» _____ 2020р.

ДОВІДКА
про впровадження результатів докторської дисертаційної роботи Кутного Богдана Андрійовича

Цією довідкою підтверджується, що результати наукових досліджень та технологічні розробки кандидата технічних наук, доцента Кутного Богдана Андрійовича, які викладено у дисертаційній роботі на тему: «Розвиток теоретичних основ термодинамічної стабільності газових гідратів та вуглеводневих сумішей» на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, впроваджено у виробничу діяльність товариства з обмеженою відповідальністю Надраспецтехнологія.

Основними результатами, які впроваджено у Полтавському відділенні бурових робіт є:

- метод руйнування газогідратних пробок в газопроводах за допомогою надвисокочастотних випромінювачів, які працюють в багатомодовому режимі;
- розроблене програмне забезпечення для моделювання процесів дисоціації газових гідратів в умовах дії надвисокочастотного випромінювання;

Дана довідка не може бути підставою для фінансових розрахунків. Довідка видана для подання у спеціалізовану вчену раду за місцем захисту дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук.

Додаток К

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. II Міжнародна науково-технічна конференція "Газогідратні технології у гірництві; нафтогазовій справі; геотехніці та енергетиці" 09-11 листопада 2016 р., Дніпро. ДВНЗ «НГУ», 2016. Тези. Доповідь.

2. XI Міжнародна конференція «Проблеми та перспективи розвитку академічної та університетської науки» 20-21 грудня 2018 р., Полтава. ПолтНТУ, 2018. Тези. Доповідь.

3. Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering: II Miedzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna. 23-25 November 2017, Kielce (Polska). Politechnika Świętokrzyska, 2017. Тези. Доповідь.

4. X Міжнародна конференція «Проблеми та перспективи розвитку академічної та університетської науки» 6-8 грудня 2017р., Полтава. ПолтНТУ, 2017. Тези. Доповідь.

5. I Міжнародна науково-практична конференція «Technology, Engineering and Science – 2018», 24-25 жовтня 2018 р., Лондон (Великобританія). Університет Грінвіча, 2018. Тези.

6. I Міжнародна азербайджано-українська конференція «Building innovations – 2018», 24-25 травня 2018 р., Баку (Азейбарджан). ААБУ, 2018. Тези.

7. III Міжнародна науково-технічна конференція «Газогідрати та інші альтернативні джерела газу» 12-14 грудня 2018 р., Івано-Франківськ. ІФНТУНГ, 2018. Тези. Доповідь.

8. III International Scientific-Technical Conference «Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering» 7-9 February 2019, Kielce (Poland), Politechnika Świętokrzyska, 2019. Тези. Доповідь.

9. IV International Scientific-Technical Conference «Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering» 6-8 February 2020, Kielce (Poland), Politechnika Świętokrzyska, 2020. Тези. Доповідь.