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

Кутний Богдан Андрійович

УДК 532.694+536.422+536.24

РОЗВИТОК ТЕОРІЇ ТЕПЛОМАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТА ДИСОЦІАЦІЇ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

Спеціальність 05.14.06 – технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.
Робота виконана у Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Павленко Анатолій Михайлович
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, професор кафедри будівництва та енергоефективних споруд Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Ганжа Антон Миколайович
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри теплотехніки та енергоефективних технологій.

доктор технічних наук, професор
Дешко Валерій Іванович
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», завідувач кафедри теплотехніки та енергозбереження.

доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Кутовий Володимир Олександрович
Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» Національної академії наук України, провідний науковий співробітник.

Захист дисертації відбудеться «29» квітня 2021 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д64.180.02 Інституту проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України за адресою 61000, м. Харків, вулиця Пожарського 2/10.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України за адресою 61000, м. Харків, вулиця Пожарського, 2/10 та на сайті інституту http://ipmach.kharkov.ua/спеціалізована-вчена-рада-д-64-180-02/

Автореферат розісланий «21» березня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.180.02,
доктор технічних наук, с.н.с. С. В. Альохіна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Дисертаційна робота спрямована на створення енергозберігаючих газогідратних технологій, які відповідають сучасним вимогам виробництва, базуються на розробці нових концепцій, проведенні комплексних наукових досліджень та детальному вивченні сутності фізичних явищ, що відкриває можливість цілеспрямованого керування технологічними процесами синтезу і дисоціації газових гідратів та забезпечення оптимальних умов їх проведення.

Дослідження теплообмінних та фазовоперехідних процесів у явищах гідратоутворення, насамперед, слід розглядати як один з головних напрямків створення наукових основ синтезу газових гідратів (ГГ). Разом з тим, результати таких досліджень повинні знайти широке практичне застосування і бути корисними для спеціалістів різних галузей, а також науковців, які займаються проблемами технічної теплофізики.

Актуальність роботи. 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. $м^3$. Україна також має доступ до ГГ у шельфі Чорного моря, де міститься 50–60 трлн. $м^3$ природного газу.

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. Для тривалого зберігання та транспортування газогідратів важливою є їх здатність до самоконсервації, яка дозволяє зберігати та перевозити газ в нерівноважних умовах.

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. Застосування газогідратів 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 теплофізичні особливості їх утворення та дисоціації. Вирішення цих завдань дозволить оптимізувати процеси видобутку, синтезу, зберігання, транспортування та використання газогідратів.

Зв'язок 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). З метою зміцнення енергетичної бази і створення технологій використання нових нетрадиційних видів палива, в Україні у 1993 році затверджено постанову про виконання програми «Газогідрати Чорного моря», розробленої Академією наук України, якою передбачено створення технологій та конструкцій газодобувного комплексу.

Дисертаційна робота виконана відповідно до енергетичної стратегії України на період до 2030р., 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 2015-2017 р.

Мета і завдання дослідження. *Метою дисертаційної роботи є вдосконалення газогідратних технологій шляхом:*

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

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні дослідницькі завдання:

1. Розробити модель гідратоутворення, яка дозволяє враховувати дифузійні, тепло- і масообмінні процеси на міжфазній поверхні та розв’язання 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 інтенсифікуючи 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'єктом дослідження є процеси синтезу та дисоціації газових гідратів.

Предметом дослідження є 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 дослідження розкладу ГГ під впливом НВЧ випромінення, установку для дослідження звукового впливу на міжфазне середовище газової бульбашки.

Також у роботі застосовано методи математичного моделювання, які ґрунтуються на базових законах молекулярно-кінетичної теорії 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 одержаних результатів полягає в наступному:

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 одержаних результатів. Практична цінність роботи 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 полягає в постановці задач дослідження, обґрунтуванні положень, які визначають наукову новизну і практичне значення роботи, у створенні і вдосконаленні математичних моделей і прикладних комп'ютерних програм, постановці і виконанні обчислювальних експериментів, аналізі одержаних результатів та їх порівняння з результатами інших авторів.

У спільних опублікованих роботах особистий внесок автора полягає у: [3, 4] участь в обґрунтуванні загальних положень, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка до друку; [5–7], розробка фізичної та математичної моделі, розробка комп'ютерної програми, участь в обґрунтуванні загальних положень, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, узагальнення результатів; [8, 9] математичне моделювання, участь в обґрунтуванні загальних положень, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка до друку; [10–12] участь в обґрунтуванні загальних положень, розробка математичної моделі та комп'ютерної програми, проведення теоретичних досліджень, узагальнення результатів, підготовка до друку; [14–16] участь в обґрунтуванні загальних положень, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка до друку; [18, 19] участь в обґрунтуванні загальних положень, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка до друку; [24, 26] участь в обґрунтуванні загальних положень, математичне моделювання, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка до друку; [29, 30] участь в обґрунтуванні загальних положень, математичне моделювання, узагальнення результатів, підготовка до друку; [31, 32] обґрунтування загальних положень, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка до друку; [33, 34] оригінальна ідея і конструкція установки; [35, 36, 38] розробка фізичної та математичної моделей, виконання теоретичних та експериментальних досліджень, очна доповідь; [39] обґрунтування загальних положень, статистична обробка результатів, підготовка до друку; [42, 43] обґрунтуванні загальних положень, проведення теоретичних та експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка до друку, очна доповідь.

Апробація результатів дисертації. Основні результати оголошувались і обговорювались на наукових конференціях Полтавського національного технічного університету імені Юрія Кондратюка та Міжнародних конференціях: II Міжнародна науково-технічна конференція "Газогідратні технології у гірництві; нафтогазовій справі; геотехніці та енергетиці" (Дніпро, 2016); XI Міжнародна конференція «Проблеми та перспективи розвитку академічної та університетської науки» (Полтава, 2018); II Miedzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna «Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering» (Kielce, Polska, 2017); X Міжнародна конференція «Проблеми та перспективи розвитку академічної та університетської науки» (Полтава, 2017); I Міжнародна науково-практична конференція «Technology, Engineering and Science – 2018» (Великобританія, Лондон, 2018 р.); I Міжнародна азербайджано-українська конференція «Building innovations – 2018» (Азейбаржан, Баку, 2018 р.); III Міжнародна науково-технічна конференція «Газогідрати та інші альтернативні джерела газу» (Івано-Франківськ, 2018); III

International Scientific-Technical Conference «Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering» (Kielce, Poland, 2019); IV International Scientific-Technical Conference «Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering» (Kielce, Poland, 2020).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 43 друкованих праці, в тому числі 2 монографії, 21 стаття у провідних фахових журналах та збірниках наукових праць України (у т.ч. 4 входять до МНБ SCOPUS), 9 публікацій в закордонних журналах (у т.ч. 1 в базі WoS та 2 у базі SCOPUS), 2 патенти, 9 публікації у матеріалах і тезах міжнародних конференцій.

Структура дисертації. Дисертація складається із вступу, восьми розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи 427 сторінок, з них 264 сторінки основного тексту, 129 рисунків, 21 таблиця та 10 додатків. Список використаних джерел становить 309 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

На початку роботи наведено анотацію українською та англійською мовами. В анотації дисертації наведено узагальнений короткий виклад її змісту, стисло представлено основні результати дослідження із зазначенням наукової новизни та практичного значення.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, визначено зв’язок з науковими програмами, темами, планами, сформульовано мету та задачі досліджень, наведено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, особистий внесок автора, апробацію результатів роботи.

В першому розділі роботи виконано аналіз стабільності газових гідратів. Зокрема розглянуто питання структурної стабільності газових гідратів. Встановлено, що у більшості газогідратів гідратні числа дуже близькі до максимальних і їх значення практично не залежать від температури та тиску. Відхилення у більшу сторону, зумовлені розташуванням по 2-3 молекули-гостя в одній порожнині, можуть бути спричинені дією дуже високих тисків. Зроблено висновок, що різна кількість газу у дослідах з синтезу ГГ зумовлена домішками льоду.

Розглянуто термобаричні умови існування та дисоціації газових гідратів. Аналіз літературних джерел показав, що відомі теорії самоконсервації газогідратів не пов’язують цей процес з фазовими діаграмами газогідратів. Висунуто гіпотезу, що поступова дисоціація газогідратів при від’ємних температурах може відігравати ключову роль в ефекті самоконсервації.

Розглянуто відомі технологічні схеми синтезу газових гідратів, визначено їх переваги та недоліки. Зокрема, проаналізовано особливості застосування апаратів барботажного типу, різних видів мішалок, способів гідравлічного розпилення, ультразвукових та акустичних апаратів. Встановлено, що їх переваги та недоліки залежать від конкретного технологічного процесу,

внаслідок чого для оптимізації процесів синтезу ГГ потрібні експериментальні дослідження.

Окреслено шляхи інтенсифікації процесу синтезу ГГ та проведено аналіз способів відведення теплоти з зони реакції. Ключовим питанням синтезу газогідратів є швидкість гідратоутворення. Аналіз робіт багатьох дослідників указує на недостатність інформації щодо швидкості масообмінних процесів під час гідратоутворення та впливу різноманітних диспергуючих пристроїв на цей процес, що значно ускладнює проектування промислових установок для синтезу гідратів. Встановлено, що для оптимізації процесу гідратоутворення потрібно детально розглянути тепло- і масообмінні процеси на міжфазній поверхні бульбашок.

Визначено складові відомих математичних моделей, які описують фізичні процеси усередині та на поверхні газопарової бульбашки. Зокрема, рух парогазової бульбашки у рідині описується рівнянням Релея-Плессета. Дослідження виводу цього рівняння з'ясувало можливість коректного опису руху бульбашки з урахуванням фазовоперехідних процесів на її поверхні.

Наступною обов'язковою складовою математичної моделі є рівняння термодинамічного стану газу. Аналіз літературних джерел показав значне різноманіття цих рівнянь різної складності. Проте, зазвичай для опису стану газу в бульбашках застосовують лише рівняння Менделєєва-Клапейрона та Ван-дер-Ваальса. Проведено аналіз точності різних рівнянь в термобаричній області гідратоутворення. Встановлено, що для опису бульбашок метану та етану найвищу точність дає модифікація Соаве, для пропану- Ван-дер-Ваальса, для н-бутану - Менделєєва-Клапейрона, а для водяних парів з достатньою точністю можна застосовувати усі ці рівняння.

Виконано аналіз опису тепло- і масообмінних процесів біля поверхні бульбашки. Встановлено, що для опису цих процесів широко застосовується рівняння Герца-Кнудсена, яке розроблене для розріджених газових середовищ і його використання для стиснених газів призводить до ряду проблем: відсутність надійних даних по коефіцієнтам акомодації, застосування непідтверджених припущень про рівність коефіцієнтів акомодації для випаровування та конденсації, хибність припущення про однонаправленість руху молекул газу при конденсації та випаровуванні, невизначеність різниці температур між поверхнею бульбашки та газом, який її наповнює. Усі ці фактори унеможливлюють коректне застосування рівняння Герца-Кнудсена для опису газових бульбашок в умовах тиску, який перевищує атмосферний. Встановлено, що у цьому випадку доцільно застосовувати механізм дифузії.

Розглянуто відомі залежності для опису дифузії газів та коефіцієнти дифузії газів у рідині та у газі. Показано, що різниця у швидкості дифузійних процесів у газі та в рідині відрізняються на п'ять порядків, що є причиною значного сповільнення гідратоутворення на поверхні крапель рідини. Проаналізована розчинність гідратоутворюючих газів у воді. Встановлено, що тепловий ефект

при розчиненні може негативно впливати на процес гідратоутворення, проте у відомих математичних моделях цей ефект не враховується. Досліджено вплив концентрації солей у воді на тиск гідратоутворення.

Виконано аналіз опису процесу теплопередачі у рідині, яка оточує осцилюючу газопарову бульбашку. Встановлено, що у більшості випадків в математичних моделях застосовуються спрощені підходи: температура поверхні приймається рівною температурі глибинних шарів рідини, глибина теплообмінного шару рідини рівна радіусу бульбашки, або навпаки, товщина теплообмінного шару приймається настільки тонкою, що кривизною поверхні нехтують. Фазовоперехідні процеси у рідині не враховуються. Зроблено висновок про необхідність застосування точнішого опису процесів теплопровідності та фазових переходів у рідині.

Розглянуто питання дисоціації ГГ, які є складовою комплексного підходу до розвитку ГГ технологій, зокрема для зберігання та транспортування ГГ у нерівноважних умовах. Аналіз робіт присвячених самоконсервації ГГ виявив відсутність теплофізичного обґрунтування цього явища. Встановлено, що дисоціація газогідратів під дією поверхневого підведення теплоти потребує більш детальних досліджень.

Розглянуто відомі способи руйнування ГГ пробок в трубопроводах та свердловинах. Встановлено, що з цією метою можна застосувати перспективний метод НВЧ електромагнітного випромінення, проте, існуючі розробки, які ґуртуються на 1-но модовому режимі розповсюдження ЕМ хвиль у трубопроводі потребують для кожного діаметру трубопроводу певного діапазону частот і обмежені невеликою дальністю дії. Інший варіант, який ґрунтується на застосуванні Т-хвиль обмежений конструктивними особливостями і може застосовуватися лише у міжтрубному просторі аксіальних трубопроводів або для свердловин з обсадним трубопроводом. Усі варіанти застосування ЕМ випромінення до газогідрату ґрунтуються на об’ємному підведенні теплоти. Встановлено, що технологія дисоціації газогідратів під впливом об’ємних джерел теплоти потребує вдосконалення.

В результаті аналізу літературних джерел зроблено висновки з літературного огляду та сформульовано мету та задачі досліджень.

Другий розділ дисертації присвячено питанням моделювання процесів синтезу ГГ на міжфазній поверхні одиничної газової бульбашки.

Вперше газові бульбашки розглянуто як об’єкт досліджень в газогідратних технологіях. Визначено загальні принципи побудови та складові такої математичної моделі. Розробку моделі динаміки одиничної бульбашки проведено з урахуванням визначального впливу кінетики нерівноважних термодинамічних процесів на поведінку бульбашки.

Модель призначено для визначення кінематичних, динамічних і енергетичних характеристик газових бульбашок в процесах кристалізації та дисоціації газогідратів. При розробці моделі було прийнято такі припущення:

бульбашка має сферичну форму; рідина в'язка і нестислива; бульбашка містить газ та незначну кількість водяної пари, які приймають участь у фазових перетвореннях як на поверхні, так і у об'ємі бульбашки. Нижче наведено основні рівняння математичної моделі.

Швидкість радіального руху рідини на границі з бульбашкою

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

Зміна радіусу бульбашки

$$\frac{dR}{d\tau} = \dot{R} + \frac{I_p}{\rho_r}. \qquad (2)$$

Загальний тиск внутрішнього середовища

$$P_B = P_g + P_p. \qquad (3)$$

Рівняння стану

$$P_g = \frac{R_\mu T_B Z_g}{V_g} \quad \text{та} \quad P_p = \frac{R_\mu T_B Z_p}{V_p}. \qquad (4)$$

Молярні об'єми газів

$$V_g = \frac{\mu_g}{\rho_g}, \quad V_p = \frac{\mu_p}{\rho_p}. \qquad (5)$$

Коефіцієнти стисливості

$$Z_g = \frac{V_g}{V_g - b_g} - \frac{1}{3\left(\sqrt[3]{2}-1\right)^2}\frac{b_g}{V_g + b_g}F_{(g)}, \quad Z_p = \frac{V_p}{V_p - b_p} - \frac{1}{3\left(\sqrt[3]{2}-1\right)^2}\frac{b_p}{V_p + b_p}F_{(p)}. \qquad (6)$$

Рівняння Соаве для модифікуючих функцій

$$F_{(g)} = \frac{T_{kg}}{T_B}\left[1 + \left(0{,}48 + 1{,}574\omega_g - 0{,}176\omega_g^2\right)\left(1 - \sqrt{\frac{T_B}{T_{kg}}}\right)\right]^2; \qquad (7а)$$

$$F_{(p)} = \frac{T_{kp}}{T_B}\left[1 + \left(0{,}48 + 1{,}574\omega_p - 0{,}176\omega_p^2\right)\left(1 - \sqrt{\frac{T_B}{T_{kp}}}\right)\right]^2. \qquad (7б)$$

Постійні коефіцієнти

$$b_g = \frac{\sqrt[3]{2}-1}{3}\frac{R_\mu T_{kg}}{P_{kg}}, \qquad b_p = \frac{\sqrt[3]{2}-1}{3}\frac{R_\mu T_{kp}}{P_{kp}}. \qquad (8)$$

Зміна густини газу в бульбашці

$$\frac{d\rho_g}{d\tau} = \frac{3}{R}\left(I_g - \rho_g \frac{dR}{d\tau} \right) + I_{gv} . \tag{9}$$

Зміна густини водяної пари в бульбашці

$$\frac{d\rho_p}{d\tau} = \frac{3}{R}\left(I_p - \rho_p \frac{dR}{d\tau} \right) + I_{pv} . \tag{10}$$

Зміна температури газопарової суміші в бульбашці

$$\frac{dT_B}{d\tau} = \frac{3}{R\left(c_g\rho_g + c_p\rho_p \right)}\left[q - q_v \frac{R}{3} - P_B \frac{dR}{d\tau} \right] . \tag{11}$$

Питомий тепловий потік через міжфазну границю бульбашки

$$q_{(R,\tau)} = \left[\left(\frac{1}{6}\rho_p \overline{v}_{p(T)} + I_p \right) c_p + \left(\frac{1}{6}\rho_g \overline{v}_{g(T)} + I_g \right) c_g \right] \left(T_{(R,\tau)} - T_B \right) . \tag{12}$$

Густина масового потоку газу який дифундує у рідину через міжфазну поверхню

$$I_g = \frac{D_g P_g}{R\Gamma} . \tag{13}$$

Густина масового потоку водяних парів

$$I_p = \frac{2D_p}{R}\left(\rho_p^* - \rho_p \right) . \tag{14}$$

Густина масового потоку газу у разі утворення газового гідрату

$$I_{gg} = \frac{2D_g}{R}\left(\rho_{gg}^* - \rho_g \right) . \tag{15}$$

Густина водяних парів біля поверхні бульбашки та густину газу біля поверхні гідрату

$$\rho_p^* = \frac{P_p^* \mu_p}{R_\mu T Z_p} \qquad \text{і} \qquad \rho_{gg}^* = \frac{P_g^* \mu_g}{R_\mu T Z_g} . \tag{16}$$

Питомий об’ємний тепловий потік у процесі конденсації водяної пари та охолодження крапель конденсату

$$q_{vp} = \frac{3}{4\pi R^3}\left(r_w \frac{dm_w}{d\tau} + m_w c_w \frac{dt}{d\tau} \right) . \tag{17}$$

Маса води, яка утворюється під час конденсації водяної пари,

$$\frac{dm_w}{d\tau} = I_{pv} V_R . \tag{18}$$

Питомий об’ємний тепловий потік у процесі скраплення газу та охолодження крапель конденсату

$$q_{vg} = \frac{3}{4\pi R^3}\left(r_g \frac{dm_g}{d\tau} + m_g c_g \frac{dt}{d\tau} \right) . \tag{19}$$

Маса скрапленого газу

$$\frac{dm_g}{d\tau} = I_{gv} V_R . \tag{20}$$

Температури на поверхні бульбашки та в масиві рідини

$$\frac{\partial\left(\rho_r c_r T_{(x,\tau)}\right)}{\partial\tau} + \dot{x}\frac{\partial\left(\rho_r c_r T_{(x,\tau)}\right)}{\partial x} = \frac{1}{x^2}\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_r x^2 \frac{\partial T_{(x,\tau)}}{\partial x}\right) + q_{v(x,T)} . \tag{21}$$

Питома потужність об’ємних джерел або стоків теплоти

$$q_{v(x,T)} = \sum r_i \frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\partial m_i}{\partial V}\right) = \frac{1}{4\pi x^2}\sum r_i \frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\partial m_i}{\partial x}\right). \tag{22}$$

Граничні умови на міжфазній поверхні

$$-\frac{\partial\left(\lambda_r T_{(R,\tau)}\right)}{\partial x} = -q_{(R,\tau)} . \tag{23}$$

Граничні умови на значному віддаленні (R=∞) від центра бульбашки

$$-\frac{\partial\left(\lambda_r T_{(\infty,\tau)}\right)}{\partial x} = 0 . \tag{24}$$

Початкові умови:

$$R_{(\tau=0)} = R_0 ;\ \ \dot{R}_{(\tau=0)} = 0 ;\ \ T_{b(\tau=0)} = T_{b0} ;\ \ T_{r(x,\tau=0)} = T_{r0} ;\ \ P_{B(\tau=0)} = P_{B0} ;\ \ I_{p(\tau=0)} = 0 ;\ \ I_{g(\tau=0)} = 0 . \tag{25}$$

Математичну модель доповнено умовами замерзання води, танення льоду та умовами гідратоутворення.

Ця система рівнянь описує динаміку газових бульбашок у рідині у всьому температурному інтервалі існування газогідрату, якщо відомі аналітичні залежності теплофізичних параметрів рідини, газу і пари від температури. В дисертації наведено співвідношення, які з точністю не нижче за $5 \div 7$ % апроксимують табличні дані для залежності від температури таких параметрів води, газу і газогідрату, як $\rho_{r(T)}$, $\mu_{r(T)}$, $\sigma_{r(T)}$, $P_{W(T)}$, $r_{W(T)}$, $r_{g(T)}$ і $P^*_{gg(T)}$.

Розроблено методику розрахунку, алгоритм та комп’ютерну програму для вирішення даної математичної моделі.

Третій розділ присвячено апробації математичної моделі. Для цього виконано моделювання фазоперехідних процесів у рідині при розширенні та зтисканні бульбашки. Досліджено режими промерзання та відтавання міжфазної поверхні при різних швидкостях її руху, які можуть спостерігатися при осциляційних процесах. Результати моделювання показали коректне відображення теплофізичних процесів у рідині, яка оточує осцилюючу газову бульбашку.

Для візуального підтвердження розробленої теорії та можливості керування осциляційними процесами були проведені дослідження резонансних явищ у газових бульбашках. З цією метою математична модель була доповнена рівнянням, яке описує зовнішнє джерело гармонічних коливань тиску

$$P_\infty = P_0 + A\sin\left(\frac{2\pi}{\Pi}\cdot\tau\right). \tag{26}$$

Виконані теоретичні дослідження показали наявність резонансних явищ у газових бульбашках різного розміру. Визначено амплітуди коливання тиску, розміру бульбашки, температури її середовища та температури оточуючої рідини у період резонансних осциляцій (рис. 1).

Аналіз швидкості руху стінки бульбашки в резонансному режимі показує, що вона може сягати 6 м/с, що приблизно у тисячу разів більше, аніж швидкість під час згасаючих осциляцій бульбашки. Більші швидкості спостерігаються лише у кавітаційних бульбашок у період максимального стиснення.

Проаналізовано процеси, що відбуваються в осцилюючій бульбашці в хронологічному порядку (рис. 2). Виділено п’ять стадій: початкового стиснення, максимальної температури газопарової суміші, максимальної температури міжфазної поверхні, стадія початку розширення і стадія максимального розрідження в бульбашці.

Для експериментальної перевірки розрахункових даних створена дослідна установка. Результатами натурних спостережень у чистій воді на резонансних частотах бульбашки встановлено, що одиночні бульбашки швидко діляться на велику кількість маленьких, які утримуються всередині великої (мультибульбашки) за допомогою сил поверхневого натягу. Виконано запис звукової доріжки, який показує динаміку коливального процесу бульбашки на резонансній частоті (рис. 3). Отримана структура (мультибульбашка) має у десятки разів більшу площу поверхні ніж одиночна бульбашка аналогічного розміру. Таким чином, отримані експериментальні дані підтверджують результати математичного моделювання.

Проведено досліди з використанням поверхнево-активних речовин (ПАР), які показали активізацію процесу утворення мультибульбашок у резонансному режимі (рис. 4). Встановлено, що при застосуванні ПАР загальна міжфазна поверхні бульбашки на резонансних частостах може збільшуватися у 60 раз. Застосування резонансу бульбашок має великі перспективи для інтенсифікації багатьох технологічних процесів які ґрунтуються на тепло- та масообміні на межі «рідина–газ».

У четвертому розділі наведено результати експериментальних досліджень масообмінних процесів у зоні гідратоутворення. Для визначення швидкості масообмінних процесів в різноманітних умовах автором розроблена дослідна установка.

Для виділення масообмінних процесів, які відбуваються при гідратоутворенні на фоні дифузійних процесів, спершу була проведена серія досліджень з визначення інтенсивності масообміну біля нерухомої міжфазної

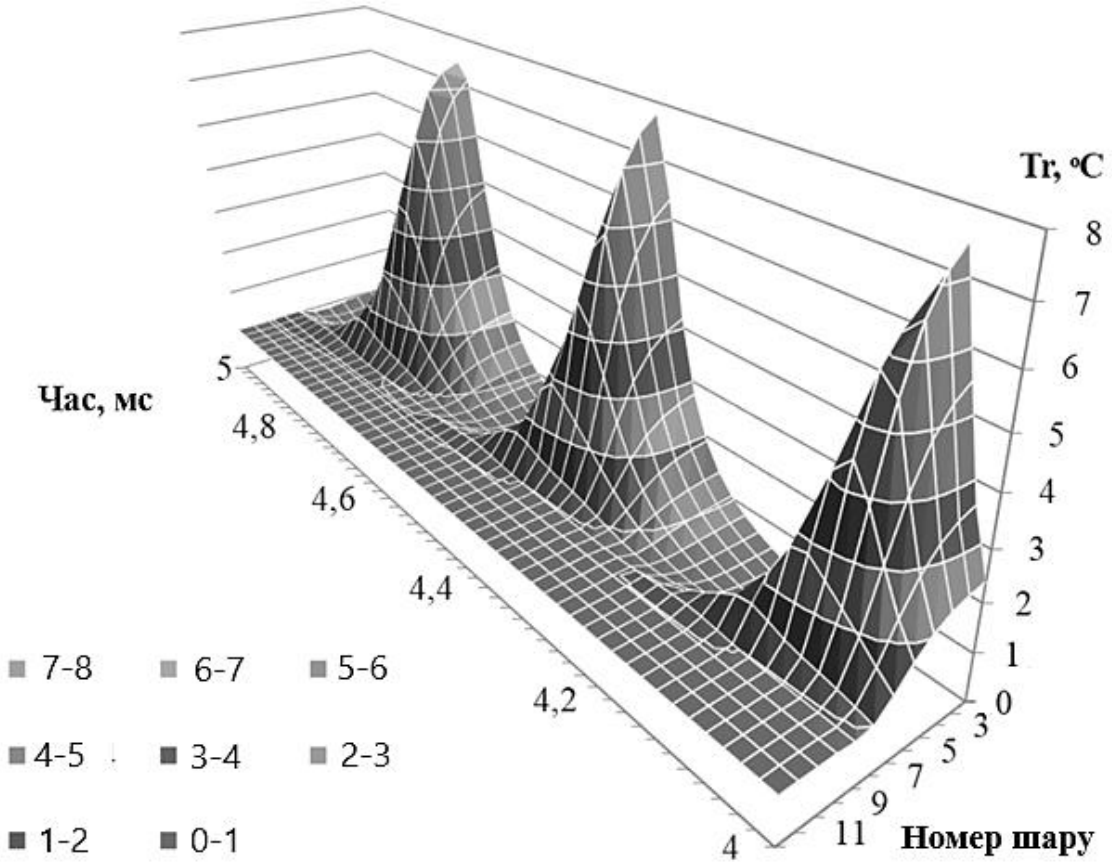

Рис. 1. Температура шарів води навколо резонуючої бульбашки (**Tr**)

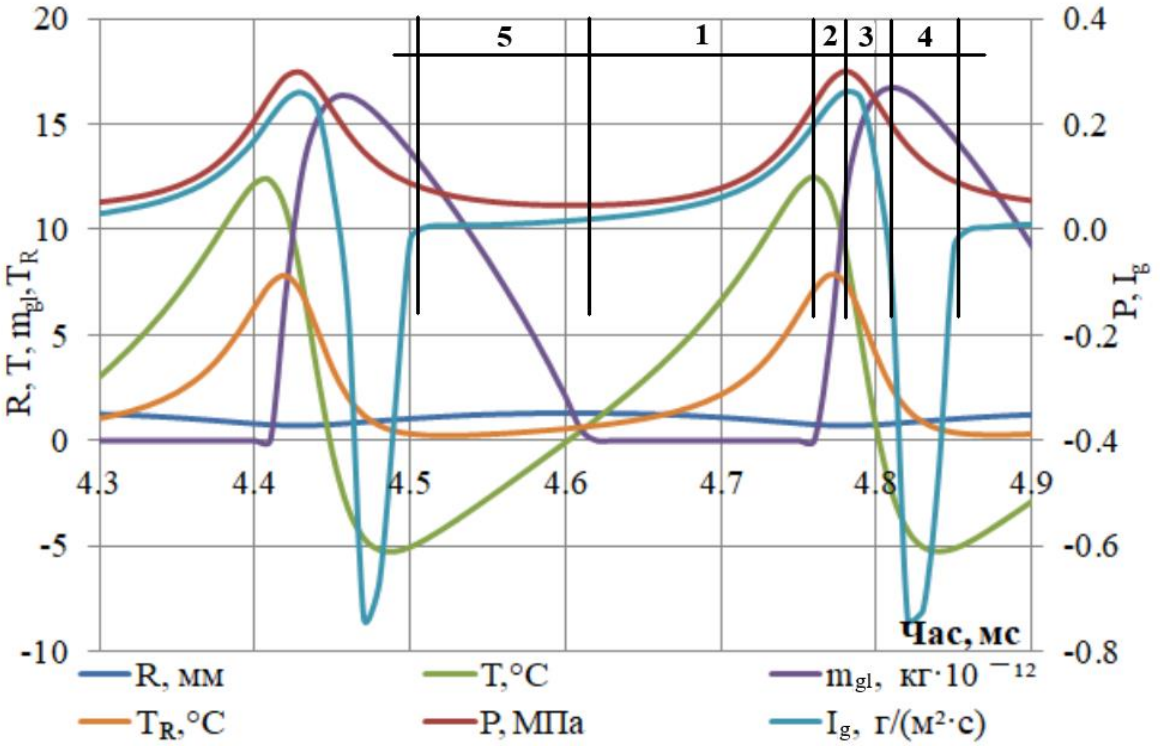

Рис. 2. Хронологія теплофізичних процесів резонуючої бульбашки ізобутану R – радіус бульбашки; T – температура газової фази; m_{gl} – маса скрапленого газу; T_R – температура міжфазної поверхні; P – тиск газу в бульбашці; I_g – інтенсивність масообміну біля міжфазної поверхні

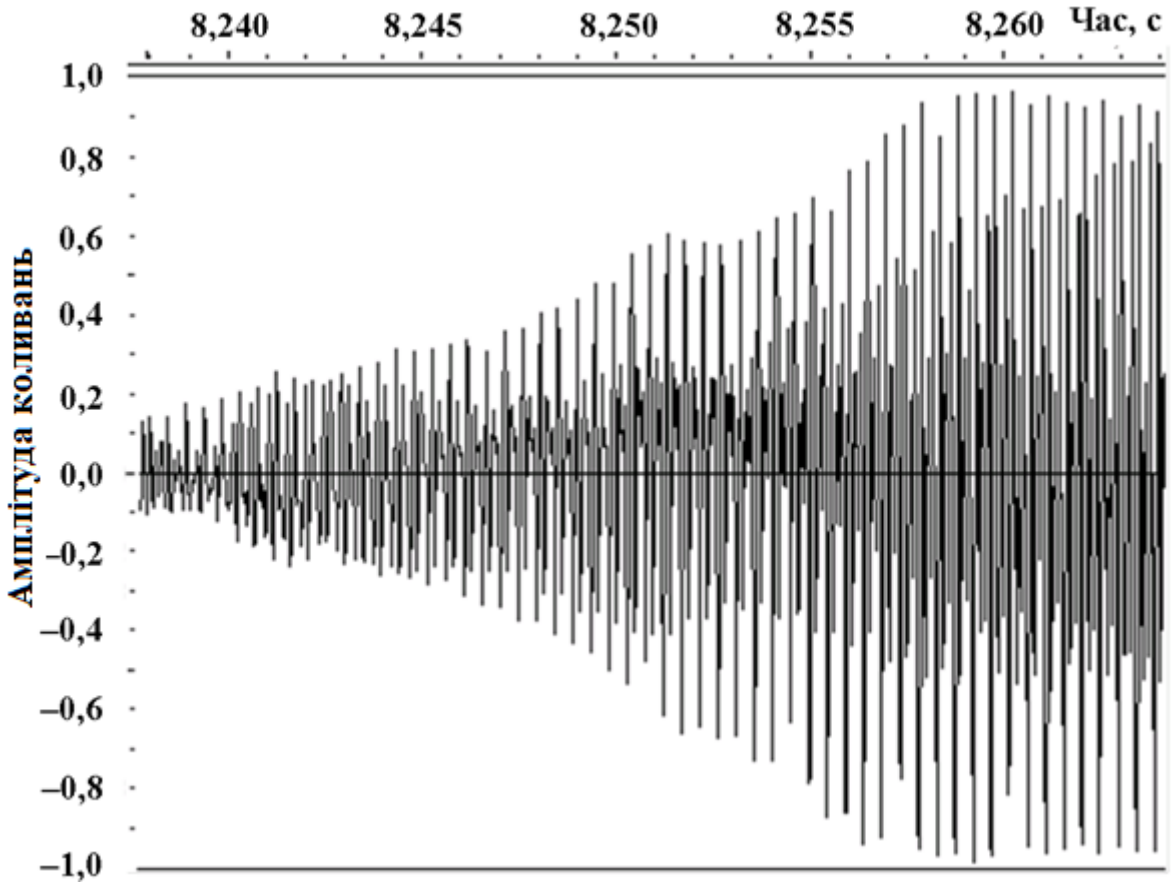

Рис. 3. Фрагмент запису звукової доріжки під час входження бульбашки у резонанс

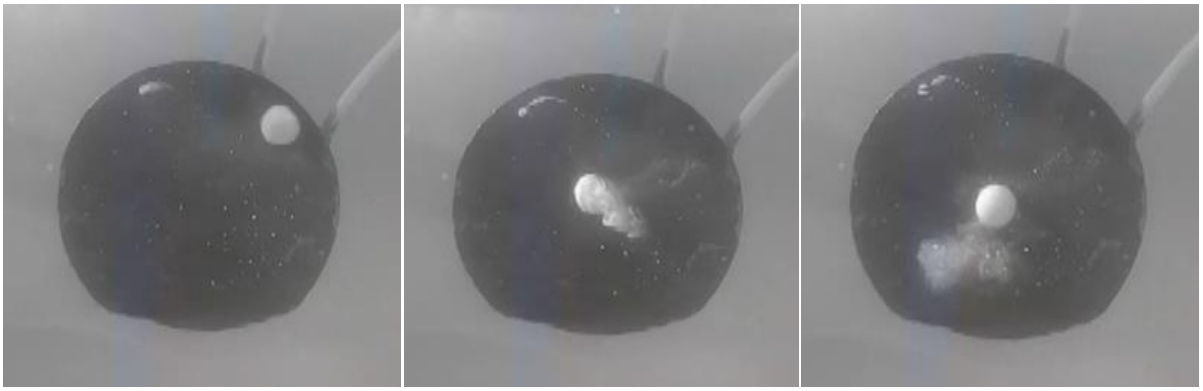

Рис. 4. Вибух мультибульбашки (зліва направо кадри відеозйомки)

поверхні за межами температурної області існування газогідрату пропану. Усі досліди проводилися в області температур від +4 до +10 °С та без використання ПАР. Аналіз одержаних результатів показав чітку степеневу залежність швидкості дифузії від часу.

Наступна серія досліджень проводилася в області термобаричних умов характерних для гідратоутворення (від +1 до +3 °С). Аналіз отриманих результатів показав, що після входу в область гідратоутворення масообмінні процеси на міжфазній поверхні різко сповільнюються. Причиною такого явища є утворення плівки з кристалів газогідрату, яка погано пропускає газ до

міжфазної поверхні. Виявлено можливість значної інтенсифікації масообмінних процесів на початку гідратоутворення за рахунок руйнації газогідратної плівки.

Серія наступних експериментів була проведена для дослідження можливості інтенсифікації масообмінних процесів за допомогою повільної мішалки. Розглянуто два види розташування робочого колеса: під дзеркалом води та на рівні дзеркала води. Аналіз отриманих результатів для «затопленого» робочого колеса мішалки показав позивний ефект збільшення масообміну порівняно зі стаціонарним режимом лише при тривалому (більше 7 годин) перемішуванні. Застосування робочого колеса на поверхні води дозволило отримати позитивний ефект вже після 50 хвилин перемішування. Також дослідження проводилися на різних швидкостях обертання двигуна.

Аналіз результатів 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 електродвигуна мішалки впливає негативно на цей процес. Інтенсивність масообміну для поверхневих мішалок у 10 і більше разів вища, ніж затоплених (рис. 5). Збільшення кількості обертів, а отже, і потужності електродвигуна погіршує масообмін при гідратоутворенні, що на нашу думку, пов’язано із внесенням додаткової теплоти від електродвигуна. Переваги міша-

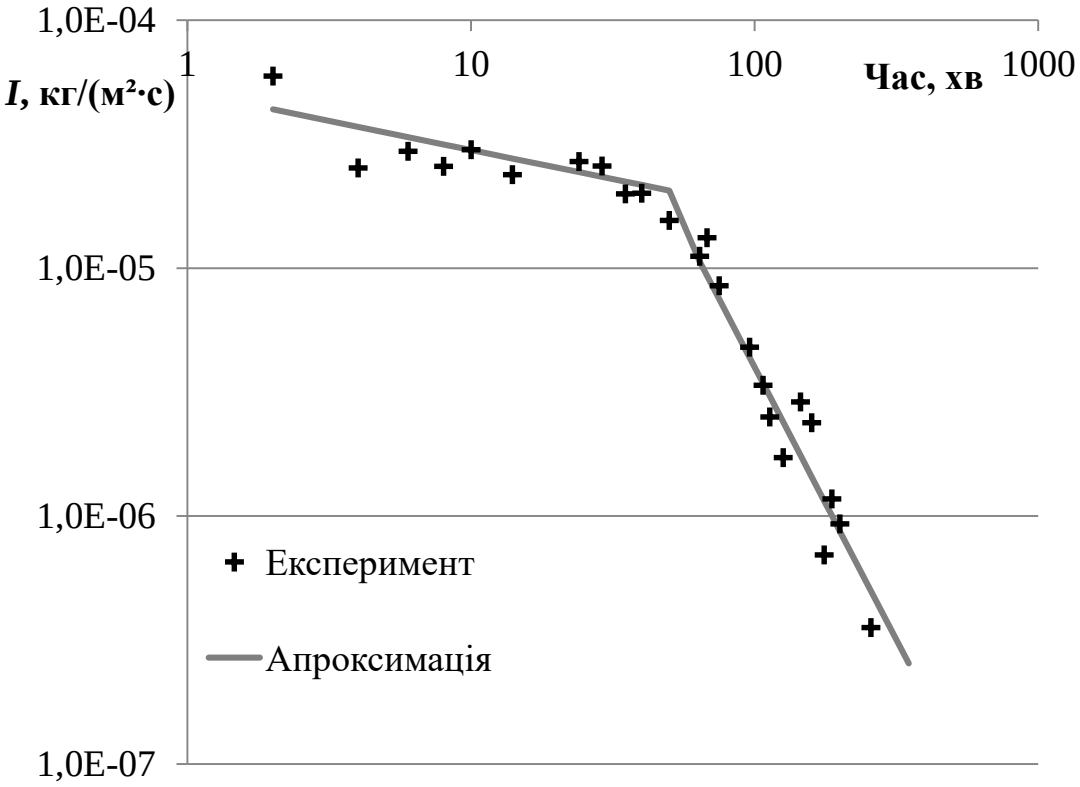

Рис. 5. Інтенсивність масообміну, повільна мішалка з робочим колесом на дзеркалі води

лок порівняно з природною конвекцією проявляються лише при тривалому перемішуванні.

Головною проблемою повільних мішалок є мала площа масообмінної поверхні. Тому, подальші дослідження інтенсифікації масообмінних процесів були виконані із застосуванням швидкісної мішалки. Експериментальні дані показують, що застосування швидкісної мішалки здатне додатково у 7–8 разів активізувати масообмін саме на початку процесу гідратоутворення, що може мати позитивний вплив на технологію синтезу газових гідратів. Проте вже через 2 години після початку масообміну застосування швидкісної мішалки стає малоефективним. Зроблено висновок, що головним засобом інтенсифікації масообміну є газові бульбашки.

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. При роботі швидкісних мішалок максимальна інтенсифікація масообміну при застосуванні ПАР виявилася меншою у 2–2,5 рази, ніж для дистильованої води. Проте встановлено, що при застосуванні ПАР тривалість періоду інтенсифікації швидкісної мішалки втричі перевищує цей період для дистильованої води. Це вказує на те, що головним механізмом активації масообміну при застосуванні ПАР є збільшення тривалості існування малих бульбашок газу у воді.

П’ятий розділ присвячено дослідженню впливу різноманітних факторів на утворення газових гідратів. Відомо, що термобаричні умови визначають область існування газових гідратів, тому їх вплив є вирішальним. Для кількісного аналізу впливу різних факторів на швидкість утворення газових гідратів розглянуто такі параметри: температура газу, температура рідини, тиск у системі «рідина-газ», розмір бульбашок, концентрація ПАР та склад газу. Дослідження впливу цих факторів виконано методом математичного моделювання. Обчислення виконувалися за допомогою розробленої автором комп’ютерної програми.

Для аналізу впливу температури газу в бульбашці на інтенсивність гідратоутворення були виконані розрахунки при початкових температурах метану в бульбашці від +6 °С до -10 °С. Температура рівноважного стану гідрату метану становила +5,5 °С. Встановлено, що зі зниженням температури кількість утвореного гідрату змінюється нерівномірно. Спостерігається активне зростання швидкості утворення гідрату до температури -5 °С. Подальше зниження температури газу суттєвого ефекту не дає, оскільки поряд з гідратоутворенням з’являється «конкуруючий процес» утворення льоду.

Також виконано аналіз впливу температури рідини на швидкість синтезу газогідрату. Діаметр бульбашки прийнято 1 мм, початкова температура газу +5 °С, температура води змінювалася в межах 0÷+5 °С, де +5 °С відповідає рівноважному стану гідратоутворення метану. Аналіз отриманих результатів

показує повільніший характер утворення газогідрату аніж при застосуванні охолодженого газу, проте загальна кількість гідрату за тривалий проміжок часу виявляється більшою. Встановлено, що швидкість утворення гідрату зростає пропорційно до різниці температур рівноважного стану гідрату та температури води. З часом швидкість гідратоутворення поступово зменшується внаслідок зниження інтенсивності відведення теплоти від області гідратоутворення в навколишні шари води.

Також виконано аналіз впливу тиску газу на процес синтезу газогідратів. Встановлено, що температура газу в бульбашці зростає майже пропорційно підвищенню тиску, проте інтенсивне прогрівання газу в бульбашці триває лише 20–30 мкс. Глибина проникнення теплової хвилі вглиб рідини практично не залежить від тиску і становить 2,5–3 % радіуса бульбашки. Аналіз результатів розрахунку показує, що вплив тиску має комбінований характер. Зокрема, спостерігається і швидке накопичення гідрату за рахунок прогрівання газу в бульбашці, і повільне збільшення кількості гідрату за рахунок відведення теплоти у рідину.

Для аналізу впливу розміру бульбашок газу на швидкість гідратоутворення були виконані розрахунки термодинамічних процесів для бульбашок метану різних радіусів: 2,0; 0,5; 0,1; 0,05 та 0,01 мм (рис. 6). Вихідні дані для розрахунку: початкова температура газу бульбашки 0°С; температура води +5°С; тиск газу 4,85 МПа. Аналіз результатів розрахунку показав вплив двох способів відведення теплоти з міжфазної поверхні бульбашок та накопичення газогідрату:

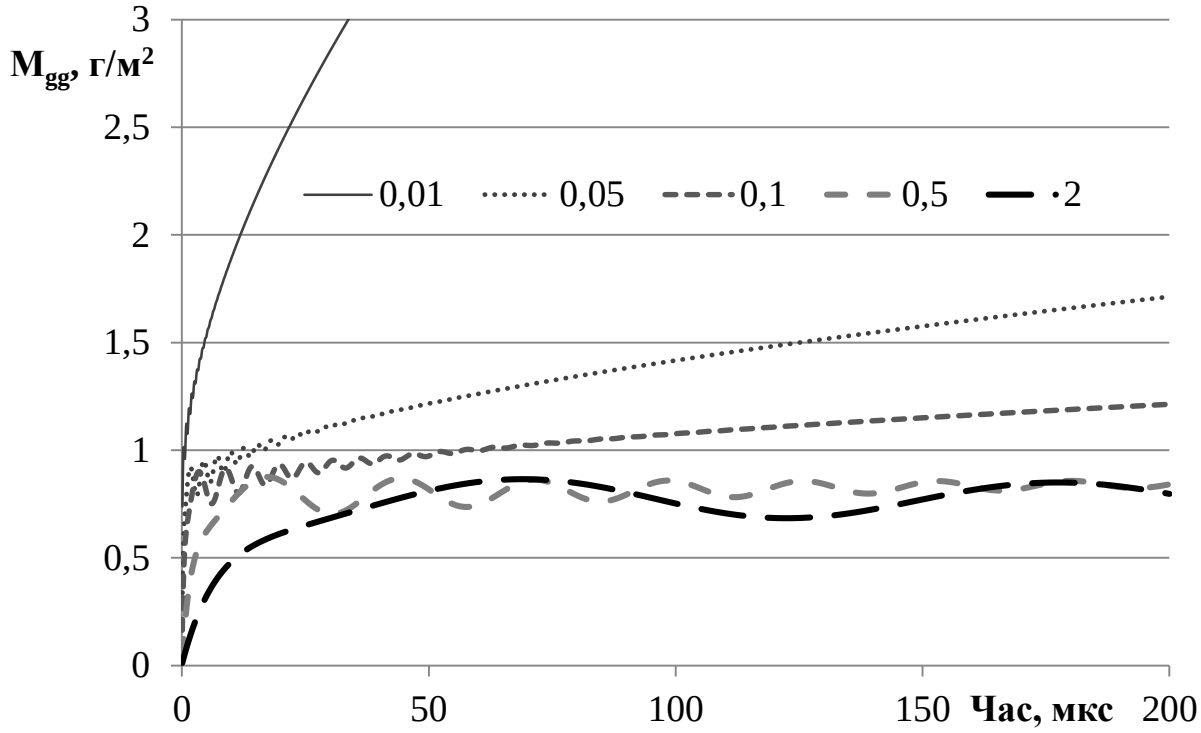

Рис. 6. Питома кількість гідрату, який утворюється на поверхні бульбашок різного радіуса (0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 2 мм)

нагрівання газового середовища бульбашки та відведення теплоти у навколишнє середовище (рідину). Утворення газогідрату в період нагрівання газу відбувається дуже швидко, проте триває короткочасно (1-25 мкс). Потім настає тривалий період повільного утворення газогідрату за рахунок відведення надлишкової теплоти у воду. Найбільша швидкість гідратоутворення характерна для бульбашок малого розміру (радіусом 0,01 мм і менше), проте для їх отримання потрібні складні диспергатори і додаткові витрати енергії.

Результати розрахунку розподілу температур у товщі шарів рідини, що оточує бульбашку, показують швидке проникнення теплової хвилі до ≈3 % радіуса, або 0,3 мкм. Потім швидкість руху теплової хвилі сповільнюється, і за 200 мкс вона досягає ≈12 % радіуса бульбашки. У той же час процес гідратоутворення відбувається лише у шарі рідини товщиною ≈0,01 мкм.

Відомо, що ПАР суттєво інтенсифікують процес гідратоутворення, проте механізм цього впливу детально не досліджений. Застосовуючи ПАР різних видів, можна істотно зменшувати силу поверхневого натягу на міжфазній поверхні газової бульбашки. Для аналізу впливу ПАР на динаміку процесу гідратоутворення в бульбашках, розрахунки виконано для бульбашок метану з діаметрами 1 мм та 0,01 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 $\sigma=21\cdot10^{-3}$ Н/м. Результати математичного моделювання 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.

Визначення швидкості гідратоутворення на поверхні бульбашок заповнених різними газами важливе для аналізу експериментальних досліджень. Розрахунок масообмінних процесів виконано для трьох газів: метану, пропану й ізобутану. Для рівності початкових умов прийнято такі вихідні дані: діаметр усіх бульбашок 1 мм; 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 показують 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. Результати математичного моделювання показують схожість процесів, які відбуваються у газовому середовищі різних бульбашок. 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. Інтенсивність утворення гідрату метану приблизно у 8–9 разів

більша за інтенсивність утворення гідрату пропану та ізобутану.

В шостому розділі розглянуто реалізацію процесів гідратоутворення в барботажних установках. Головною проблемою масообмінних апаратів цього типу є мала площа міжфазної поверхні, яка є наслідком застосування бульбашок великого розміру.

Проаналізовано способи отримання бульбашок та вплив різних факторів на їх розміри в барботажних апаратах. З'ясовано переваги щілястих насадок в збільшенні площі міжфазної поверхні та підвищення надійності в роботі масообмінних апаратів.

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.

Запропоновано безрозмірний коефіцієнт оптимізації синтезу ГГ, який визначає оптимальне співвідношення між між теплообмінними та масообмінними процесами біля міжфазної поверхні в умовах гідратоутворення залежно від теплофізичних характеристик газового гідрату та умов його синтезу

$$K_S = \frac{D_g P \mu_g r_{gg}}{\lambda_g R_\mu Z \bar{m}_{gg} T_r T_g}, \qquad (27)$$

де P – тиск, при якому відбувається процес синтезу, Па; r_{gg} – теплота дисоціації ГГ, Дж/кг; $\bar{m}_g$ – масовий газовміст газогідрату, кг/кг; T_r – температура рідини, К; T_g – температура газу, К.

Підстановка вихідних даних для термобаричних умов синтезу газових гідратів різних газів показує, що оптимальні значення K_S лежать в порівняно невеликих межах, табл.1. Запропонований коефіцієнт можна застосовувати для проектування апаратів синтезу ГГ.

Таблиця 1 – Значення коефіцієнта оптимізації для різних газів

Газ	K_S
Метан	36-40
Етан	55-57
Пропан	115-124
Ізобутан	173-186

Для перевірки отриманих залежностей були проведені експериментальні дослідження гідратоутворення в барботажному режимі за допомогою запатентованої лабораторної установки для отримання гідрату пропану. Для

можливості спостереження за процесом синтезу газогідратів установка має прозорий корпус. Подача газу здійснювалася у нижню частину реактора за допомогою щілястої насадки. В процесі проведення дослідів була напрацьована оптимальна технологія швидкого отримання «сухого» гідрату пропану з газовмістом 57,5 $м^3/м^3$. Отримано важливу інформацію про хід процесу гідратоутворення на різних стадіях. Досліджено вплив термобаричних умов, часу проведення реакції та вплив концентрації ПАР на газовміст отриманого гідрату.

Аналіз газовмісту гідрату пропану в дослідах з різною тривалістю гідратоутворення (0,5÷6 годин) показує, що збільшення тривалості процесу синтезу практично не впливає на газовміст одержаного гідрату. Це означає, що така технологія дозволяє отримувати газогідрат дуже швидко, що має велике значення для промислового виготовлення гідрату.

Також досліджено вплив ще трьох факторів на газовміст гідрату пропану, який одержано в барботажному апараті: тиск газу, температура води та концентрація ПАР. На основі статистичної обробки встановлено, що головними факторами впливу є тиск і концентрація ПАР. Експериментальні дані свідчать, що температура води мало впливає на газовміст ГГ. Отримано апроксимаційну формулу для визначення прогнозованої газоємності гідрату залежно від тиску й концентрації ПАР.

Наведено приклад розрахунку барботажного апарата для синтезу гідратів, вихідними даними для якого є геометричні та теплофізичні параметри експериментальної установки для синтезу газогідратів. За результатами розрахунку отримано швидкість утворення газогідрату 423 г/год, а за дослідними даними 330 г/год, що показує добре співпадіння з результатами натурних експериментів.

У сьомому розділі досліджено процеси дисоціації газових гідратів при поверхневому підведенні теплоти. Для визначення розподілу температур у товщі дисоціюючого масиву газогідрату проведено ряд експериментальних досліджень на лабораторній установці. Обробка отриманих результатів показала нелінійний характер розподілу температур у газогідраті в стаціонарному режимі при поверхневому підведенні теплоти, які добре апроксимуються формулою

$$t_x = t_\infty + \left(t_{gg(0)} - t_\infty\right)\ell^{-kx}, \qquad (28)$$

де t_∞ – температура термодинамічно-стійкого шару гідрату, °С; $t_{gg(0)}$ – температура на поверхні гідрату, °С; k – апроксимаційний коефіцієнт, $м^{-1}$. Встановлено, що об’ємні стоки теплоти в дисоціюючому гідраті розподіляються згідно з формулою, $Вт/м^3$

$$q_{V(x)} = -\lambda_{gg} k^2 \left(t_{gg(0)} - t_\infty\right)\ell^{-kx}, \qquad (29)$$

де λ_{gg} – коефіцієнт теплопровідності газогідрату, Вт/(м·°С).

У порядку збільшення підводу теплоти до поверхні гідрату виділено три головних моделі дисоціації ГГ масиву: модель самоконсервації, танення

льодяної кірки і інтенсивної дисоціації гідрату. В моделі самоконсервації інтенсивність питомого теплового потоку на поверхні ГГ найменша, температура поверхні газогідрату від -2 °С до -1 °С, тому льодяна кірка не тане. Для визначення цієї температури запропоновано формулу, °С

$$t_{gg(0)} = \frac{\lambda_{gg} k t_{\infty} + \alpha_3 t_3}{\lambda_{gg} k + \alpha_3}, \tag{30}$$

де α_3 – коефіцієнт теплообміну біля зовнішньої поверхні ГГ масиву, Вт/(м^2·°С).

При збільшенні підводу теплоти температура на поверхні зростає до 0 °С, починає спостерігатися танення льодяної кірки. Швидкість танення льодяної кірки описується рівнянням

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{\lambda_{gg} k t_{\infty} + \alpha_3 t_3}{r_{\Lambda} \rho_{\Lambda}}, \tag{31}$$

де r_Λ – теплота плавлення льоду, Дж/кг; ρ_Λ – густина льоду, кг/м^3.

При подальшому збільшенні підводу теплоти температура на поверхні гідрату перевищує 0 °С і процес дисоціації ГГ інтенсифікується. Отримано залежності для визначення температури на поверхні та у глибині ГГ масиву, розподілу джерел теплоти та швидкості дисоціації в різних умовах нагрівання поверхні ГГ масиву.

Нами запропоновано застосування критерію дисоціації (K_D), який описує подібність температурних полів біля поверхні та у глибині дисоціюючого газогідрату

$$K_D = \frac{\alpha_3}{k \lambda_{gg}}. \tag{32}$$

Типові значення критерію K_D для різних газогідратів знаходиться в межах від 0,3 до 2,6. Цей критерій може застосовуватися для опису подібності нелінійних температурних полів у твердих тілах в умовах стаціонарного конвективного теплообміну з навколишнім середовищем.

Окремо розглянуто режим самоконсервації газогідратів. Встановлено, що головною причиною ефекту самоконсервації ГГ є зниження температури внутрішніх шарів ГГ внаслідок часткової дисоціації. Запропоновано формулу для визначення температури зовнішнього повітря, нижче якої буде спостерігатися ефект самоконсервації, °С

$$t_3 = t_{gg(0)} + \frac{t_{gg(0)} - t_{\infty}}{K_D}. \tag{33}$$

Дана оцінка впливу льодяної кірки на поверхні ГГ блоку на ефект самоконсервації. Встановлено причину відсутності ефекту самоконсервації у ГГ структурах малого розміру- неможливість отримання достатнього охолодження глибинних шарів. Досліджено вплив концентрації ГГ на розподіл стоків теплоти усередині ГГ масиву та визначено витрати газу в шарах дисоціюючого ГГ масиву.

Запропоновано принципово новий підхід до побудови нерівноважної моделі, який враховує дисоціацію ГГ не лише на поверхні, а й у глибинних шарах ГГ масиву. Враховано дисоціацію при різних температурах ГГ. Розв'язок виконано методом скінчених елементів. Отримано діаграми зміни температур у перерізі масиву гідрату пропану, яка гарно узгоджується з результатами натурних спостережень, що доводить коректність роботи математичного моделювання та комп'ютерної програми.

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.

Восьмий розділ присвячено дослідженню впливу об'ємних джерел теплоти на процес дисоціації газових гідратів. Проведено аналіз теоретичних положень розрахунку розповсюдження ЕМ хвиль у хвилеводах круглого поперечного перерізу. Отримано залежності для визначення потужності ЕМ випромінювання для багатомодових хвилеводів.

Зібрана дослідна установка для проведення експериментальних досліджень дисоціації газогідратів під впливом НВЧ ЕМ випромінення. За допомогою цієї установки визначено об'ємні джерела теплоти які виникають у льодові, снігу та гідраті пропану під впливом НВЧ випромінення. Визначено ККД установки для різних мас кожного з видів речовин. Встановлено, що при таненні льоду ККД становить близько 70 %, для снігу різної густини 62-64 %, для гідрату пропану 90-92 %.

Аналіз отриманих даних вказує на спільний характер впливу НВЧ опромінення на різні речовини: лід, сніг та газогідрат. Для усіх досліджених речовин питомі об'ємні джерела теплоти 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. Встановлено, що об'ємні теплові джерела які виникають усередині гідрату пропану під дією НВЧ випромінення у 1,74 рази більші ніж у льоді та снігові. Отримані результати натурних досліджень є основою для порівняння з результатами математичного моделювання.

Для розрахунку дисоціації гідратних пробок в умовах дії НВЧ випромінення розроблено цифрову математичну модель нестаціонарних теплових режимів газогідрату у металевому трубопроводі круглого поперечного перерізу, який прокладено відкрито. Математична модель враховує зміну теплофізичних характеристик газогідрату у процесі дисоціації, присутність джерел і стоків теплоти, які характерні для газових гідратів. Також враховано неоднорідний характер затухання електромагнітних хвиль у газопроводі.

Для математичного моделювання теплових процесів у газогідраті застосовано рівняння теплопровідності Фур'є (в циліндричній системі координат) з розподіленими об'ємними джерелами теплоти, змінними теплофізичними характеристиками теплопровідного середовища та граничними умовами 3-го роду, Вт/м^3

$$c_{gg}\rho_{gg}\frac{\partial t_{gg}}{\partial \tau}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda_{gg} r\frac{\partial t_{gg}}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_{gg}\frac{\partial t_{gg}}{\partial z}\right)+q_{EV(z)}+q_{ggV(t_g)}, \qquad (34)$$

де c_{gg} – теплоємність газогідрату, Дж/(кг·°С); ρ_{gg} – густина газогідрату, кг/м^3; λ_{gg} – теплопровідність газогідрату, Вт/(м·°С); r – радіус, м; z – координатна вісь, яка співпадає з віссю трубопроводу, м; q_{EV} – об'ємні джерела теплоти за рахунок ЕМ випромінення, Вт/м^3; q_{ggV} – об'ємні стоки теплоти при дисоціації газогідрату, Вт/м^3. Радіус газогідрату у трубопроводі змінюється в межах r=0...$R_{вн}$, де $R_{вн}$ – внутрішній радіус трубопроводу.

У тій частині трубопроводу, де гідрат повністю дисоціював залишається лише газова фаза і рівняння (34) набуває вигляду

$$c_g\rho_g\frac{\partial t_g}{\partial \tau}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda_g r\frac{\partial t_g}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_g\frac{\partial t_g}{\partial z}\right), \qquad (35)$$

де c_g – теплоємність газу, Дж/(кг·°С); ρ_g – густина газу, кг/м^3; λ_g – теплопровідність газу, Вт/(м·°С). У рівнянні (35) теплопровідність газу (λ_g) модифікована з урахуванням конвекції.

Рівняння теплопровідності для сталевого трубопроводу, радіус якого змінюється в межах $R_{вн}< r <R_{зов}$

$$c_{TP}\rho_{TP}\frac{\partial t_{TP}}{\partial \tau}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda_{TP} r\frac{\partial t_{TP}}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_{TP}\frac{\partial t_{TP}}{\partial z}\right), \qquad (36)$$

де $R_{зов}$ – зовнішній радіус трубопроводу, м; 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

$$-\lambda_{gg}\frac{\partial t_{gg(z)}}{\partial z}=\alpha_{В}\left(t_{g(z)}-t_{gg(z)}\right), \qquad (37)$$

де α_B – коефіцієнт теплообміну між газовою фазою та поверхнями усередині трубопроводу, Вт/(м^2·°С).

На віддаленому кінці ГГ пробки (z=∞) теплообмін відсутній, Вт/м^2

$$-\lambda_{gg}\frac{\partial t_{gg(z=\infty)}}{\partial z}=0. \qquad (38)$$

Граничні умови між газовим середовищем у трубопроводі та внутрішньою стінкою трубопроводу, на якій, внаслідок поглинання ЕМ випромінення, діють джерела теплоти, Вт/м^2

$$-\lambda_{TP}\left.\frac{\partial t_{TP(z)}}{\partial z}\right|_{(r=R_{BH})}=\alpha_B\left(t_{g(z)}-t_{TP(z)}\right)+q_{EF(z)}, \qquad (39)$$

де q_{EF} – питомий тепловий потік від ЕМ НВЧ випромінення, Вт/м^2.

Граничні умови ідеального теплового контакту між шаром газогідрату та сталевим трубопроводом, Вт/м^2

$$q_{EF(z)}+\lambda_{gg}\frac{\partial t_{gg(r=R_{BH})}}{\partial r}=\lambda_{TP}\frac{\partial t_{TP(r=R_{BH})}}{\partial r}. \qquad (40)$$

Граничні умови на зовнішній поверхні трубопроводу, Вт/м^2

$$-\lambda_{TP}\left.\frac{\partial t_{TP(z)}}{\partial z}\right|_{(r=R_{ЗОВ})}=\alpha_3\left(t_{TP(z)}-t_3\right), \qquad (41)$$

де α_3 – коефіцієнт теплообміну біля зовнішньої поверхні газопроводу, Вт/(м$^2\cdot$°С).

Джерела теплоти, які виникають внаслідок дії ЕМ випромінення враховано для газогідрату як об'ємні джерела, а для стінок трубопроводу як питомі поверхневі джерела. З урахуванням затухання ЕМ випромінення під час транспортування по трубопроводу до місця розташування ГГ пробки питомий поверхневий тепловий потік підведений до внутрішньої поверхні газопроводу, Вт/м^2

$$q_{EF}=\frac{P_0}{2\pi R_1}\sum_{i=1}^{\psi}\alpha_{TP}^{mn}k_i\ell^{-2\alpha^{mn}(z-z_0)}\ell^{-2\alpha_{TP}^{mn}z_0}, \qquad (42)$$

де P_0 – вхідна потужність ЕМ випромінення, Вт; ψ – загальна кількість мод існуючих в даному трубопроводі при заданій частості ЕМ випромінювання; α_{TP}^{mn} – коефіцієнт затухання ЕМ хвиль в трубопроводі, 1/м; k_i – частка потужності, яка припадає на і-ту моду; α^{mn} – загальний коефіцієнт затухання ЕМ хвиль, 1/м; z_0 – відстань від випромінювача до початку ГГ пробки, м. Об'ємні джерела теплоти у газогідраті, Вт/м^3

$$q_{EV}=\frac{P_0}{\pi R_1^2}\sum_{i=1}^{\psi}\alpha_{gg}^{mn}k_i\ell^{-2\alpha^{mn}(z-z_0)}\ell^{-2\alpha_{TP}^{mn}z_0}, \qquad (43)$$

де α_{gg}^{mn} – коефіцієнт затухання ЕМ хвиль у газогідраті, 1/м.

Зв'язок між перегріванням газогідрату та швидкістю його дисоціації застосовувати для визначення стоків теплоти у газогідраті, Вт/м^3

$$\text{– якщо } t_{gg}>t_\infty \text{ то } q_{ggV}=-\lambda_{gg}k^2\left(t_{gg}-t_\infty\right); \qquad (44)$$

$$\text{– якщо } t_{gg}\le t_\infty \text{ то } q_{ggV}=0.$$

Швидкість дисоціації газогідрату визначається за формулою, кг/с

$$\frac{\partial m_{gg}}{\partial \tau} = \frac{q_{ggV}}{r_{gg}}. \qquad (45)$$

Для збільшення часового кроку наведену систему рівнянь (32÷43) зручно розв'язувати за допомогою цифрового методу Рунге-Кутта 4-го порядку. Крім того, її особливостями є можливість розбиття конструкції на бажану кількість шарів, змінна густина сітки та відсутність жорсткого зв'язку координатного та часового кроків.

Результати комп'ютерного моделювання дисоціації гідрату метану в сталевому трубопроводі діаметром 100 мм у двохмодовому режимі (моди H_{11} та E_{01}) та 80 мм у одномодовому режимі (мода H_{11}) показують, що за 14 днів можна зруйнувати ГГ пробку в трубопроводі загальною довжиною 240 м. Доведено, що НВЧ випромінення потужністю 10 кВт у двохмодовому режимі може проплавляти ГГ пробки у 1,5 рази більшої маси ніж в одномодовому, що показує перевагу багатомодовому режиму передачі енергії ЕМ хвиль для руйнування ГГ пробок у трубопроводах круглого поперечного перерізу.

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.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

A – амплітуда коливань тиску, Па; D – коефіцієнт дифузії, м^2/с; F – модифікуюча функція; I – питомий масовий потік, кг/(м^2·с); P – тиск, Па; R – радіус бульбашки, м; R_μ – універсальна газова стала, Дж/(К·моль); T – абсолютна температура, К; V – об'єм, м^3; Z – коефіцієнт стисливості; Г – константа Генрі, (Па·м^3)/кг; λ – коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·ºС); μ_r – динамічний коефіцієнт в'язкості рідини, Па·с; μ_g – молярна маса газу, кг/моль; μ_p – молярна маса парів рідини, кг/моль; 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); m – маса, кг; q – густина теплового потоку, Вт/м^2; r – теплота фазового переходу, Дж/кг; t – температура, ºС; x – просторова координата, м; П – період коливань, с.

Індекси

$_p$ – водяна пара; $_g$ – газ; $_{gg}$ – газовий гідрат; $_r$ – рідина; * – параметр на лінії насичення; $_v$ – скраплений або сконденсований.

Скорочення

ГГ – газовий гідрат; ЕМ – електромагнітне; МКТ – молекулярно-кінетична теорія; ККД – коефіцієнт корисної дії; НВЧ – надвисокочастотний; НУ – нормальні умови; ПАР – поверхнево-активні речовини.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ 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.

Фахові видання

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.

Міжнародні видання

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.

Тези доповідей

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.

АНОТАЦІЯ

Кутний Б. А. Розвиток теорії тепломасообмінних процесів при кристалізації та дисоціації газових гідратів – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.14.06 – технічна теплофізика та промислова теплоенергетика (144 – Теплоенергетика). – Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного Національної академії наук України, Харків, 2021.

Дисертація присвячена комплексному вирішенню проблем синтезу та дисоціації газових гідратів, шляхом розробки нового підходу до вивчення динаміки газопарових бульбашкових структур у явищах гідратоутворення, з метою обґрунтування ефективних методів інтенсифікації технологічних процесів в дисперсних середовищах і створення новітніх енергозберігаючих технологій. Цей підхід базується на детальному аналізі нерівноважних термодинамічних процесів, що формують поведінку одиничної газопарової бульбашки під час перехідного процесу до стану рівноваги, а також на максимальному урахуванні усіх теплофізичних та термодинамічних факторів та фазовоперехідних процесів, які визначають специфічний характер динамічних, термічних та енергетичних ефектів, що виникають в газорідинних середовищах. В рамках цього підходу розроблено універсальні математичні моделі, які з єдиних термодинамічних позицій адекватно описують динаміку одиничної бульбашки, фазовоперехідні процеси та гідратоутворення в широкому інтервалі режимних параметрів. На базі цих моделей розроблено прикладні комп'ютерні програми для вирішення конкретних задач. В результаті проведення обчислювальних та натурних експериментів одержано нову важливу інформацію і встановлено невідомі раніше закономірності поведінки бульбашкових систем у явищах резонансу та гідратоутворення, що дозволило значно розширити уявлення про природу і характер цих явищ.

У роботі розроблена методологія розрахунку барботажних апаратів для синтезу газових гідратів, яку підтверджено експериментальними дослідженнями. За допомогою теоретичних та експериментальних досліджень встановлено залежності для оптимізації урахування термобаричних умов, часу, концентрації поверхнево-активних речовин, конструктивних особливостей апарату і технології синтезу газових гідратів. Отримали подальший розвиток дослідження в області дисоціації газових гідратів, зокрема при поверхневому та об’ємному підведенні теплоти. Одержані рівняння для визначення умов самоконсервації та інтенсивної дисоціації газогідратного масиву. Реалізовано математичні моделі дисоціації газогідратного масиву в умовах дії надвисокочастотного електромагнітного випромінення.

Ключові слова: газогідрати, динаміка бульбашок, дисоціація, енергозбереження, математичні моделі, синтез, тепломасообмін, фазові переходи.

ANNOTATION

Kutnyi B. A. Development of the theory of heat and mass transfer processes during crystallization and dissociation of gas hydrates. – Manuscript.

Thesis for doctor degree of technical sciences by specialty 05.14.06 – Technical thermophysics and industrial thermal power engineering (144 – Heat power engineering). – A. Pidgorny Institute of Mechanical Engineering Problems of the

National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The dissertation is devoted to the complex solution of problems of synthesis and dissociation of gas hydrates by developing a new approach to studying the dynamics of gas - steam bubble structures in the phenomena of hydrate formation, boiling, in order to substantiate effective methods of intensification of technological processes in dispersed environments. This approach is based on a detailed analysis of nonequilibrium thermodynamic processes that shape the behavior of a single gas-bubble during the transient process to equilibrium, as well as on maximum consideration of all thermophysical and thermodynamic factors and phase transitions that determine the specific nature of dynamic, thermal and thermal occur in gas-liquid media. Within the framework of this approach, universal mathematical models have been developed, which from a single thermodynamic position adequately describe the dynamics of a single bubble, phase transition processes and hydrate formation in a wide range of regime parameters. Based on these models, computer applications have been developed to solve specific problems. As a result of a large number of computational and field experiments, new important information was obtained and new previously unknown patterns of behavior of bubble systems in the phenomena of resonance, boiling and hydration were established, which significantly expanded our understanding of the nature and character of these phenomena.

The methodology of calculation of bubbling devices for synthesis of gas hydrates is developed in the work, which is confirmed by experimental researches. With the help of theoretical and experimental researches dependences for optimization of the account of thermobaric conditions, time, concentration of surfactants, design features of the device and technology of synthesis of gas hydrates are established. The research in the field of dissociation of gas hydrates was further developed, in particular in the case of surface and volume heat supply. Equations are obtained to determine the conditions of self-preservation and intensive dissociation of the gas hydrate massif. Mathematical models of dissociation of a gas hydrate massif under the conditions of action of ultrahigh - frequency electromagnetic radiation are realized.

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

Для нотаток

Підписано до друку 12.02.2021 р.
Папір офсетний. Друк трафаретний.
Ум.друк. арк. 0.9. Наклад 100 прим. Формат 60×84/16. Зам.№ 739.

Виготовлювач: НВТ «Промелектроніка».
Адреса: 36000, м.Полтава, вул.Д.Коряка, 11/13.
Тел.: (0532)611-667.

Виписка з Єдиного державного реєстру юридичних осіб
13935790 від 18.02.1992 р.