

Образование газовых гидратов при ударно-волновом воздействии на пузырьковую среду (двумерный случай)¹

Галимзянов М. Н.*, Чиглинцев И. А.**, Агишева У. О.***, Бузина В. А.***

*Институт механики УНЦ РАН, Уфа **Бирская государственная социально-педагогическая академия, Бирск ***ГОУ ВПО Башкирский государственный университет, Уфа

Аннотация. На основе теоретической модели пузырьковой жидкости, уточненной с учетом возможного гидратообразования, изучена динамика плоскоодномерных ударных волн применительно к имеющимся экспериментальным данным для системы вода-фреон. Предложена схема учета дробления пузырьков в ударной волне, которое является одним из главных факторов при интенсификации процесса гидратообразования с ростом амплитуды ударной волны.

В последние десятилетия интерес к проблеме газовых гидратов во всем мире резко возрос. Усиление научной активности объясняется рядом факторов различного характера. Резко возросла активизация поисков альтернативных источников углеводородного сырья, особенно в экономически развитых странах, бедных ресурсами энергоносителей. Одним из важных факторов изменения климата на Земле является увеличение концентрации двуокиси углерода в атмосфере Земли. В настоящее время пред-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-01-97033), Программы фонда фундаментальных исследования ОЭММПУ РАН (ОЕ-15), и Программы фонда фундаментальных исследований Президиума РАН (П-17)

лагаются различные технологии утилизации углекислого газа. Одним из перспективных способов утилизации является перевод газа в газогидратное состояние и хранение на дне океана при пониженной температуре и высоком статическом давлении [1]. При этом одним из главных параметров, обеспечивающих экономическую целесообразность данного способа, является скорость образования гидрата углекислого газа. Существуют различные методы интенсификации процесса гидратизации газов: мелкодисперсное распыливание струи насыщенной газом в атмосфере газа [2]; интенсивное перемешивание воды, насыщенной растворенным в ней газом [2] и т.д. Основным недостатком предложенных методов является низкая скорость образования газогидратов. И как следствие, низкая производительность установок, построенных на основе этих методов. Также важнейшей проблемой, стоящей перед энергетическими компаниями, использующими в качестве энергоносителя природный газ, является эффективность его транспортировки и хранения. Одним из перспективных способов перевозки газа, при отсутствии трубопровода, является перевод газа в газогидратное состояние и его транспортировка в твердом виде при атмосферном статическом давлении и пониженной температуре $(-10^0 \div -20^0 \text{ C})$ [3, 4]. Как показывают оценки, выполненные японскими и норвежскими учеными [3, 4], газогидратная технология транспортировки и хранения природного газа является наиболее экономически выгодной для небольших газовых месторождений и шельфовых месторождений природного газа. Оценки специалистов показывают, что около 80% мировых запасов свободного природного газа находятся в средних и маломасштабных месторождениях, и около половины — в прибрежном шельфе.

В работе [5] экспериментально исследован процесс растворения и гидратообразования за ударной волной умеренной амплитуды в воде с пузырьками фреона-12 при атмосферном статическом давлении.

В данной работе исследовалось образование газогидрата при эволюции двумерных волн в жидкости с пузырьками газа. Рассмотрены случаи плоского удара по жидкости, в которой находятся пузырьковые зоны конечных размеров.

Пусть в жидкости находится пузырьковая зона, ограниченная в общем случае цилиндрической поверхностью, образующая которой параллельна оси (продольные размеры зоны значительно больше, чем поперечные размеры) (рис. 1). Рассмотрим двумерные волновые возмущения. Такая ситуация может реализоваться, например, при воздействии на систему граничным давлением, независящим от координаты z ($p = p^0(t, y)$) при $x = x_0$, где d — характерный диаметр пузырьковой области).

Для описания движения пузырьковой жидкости, при обычных для таких систем допущениях, примем систему, состоящую из уравнений масс, числа пузырьков, импульсов и давления в пузырьках в односкоростном приближении с учетом фазовых переходов [6]:

$$\frac{d\rho_i}{dt} + \rho_i \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right) = -J_i (i = l, g, h),$$

$$\frac{dn}{dt} + n \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right) = 0, \quad \rho \frac{du}{dt} + \frac{\partial p_l}{\partial x} = 0,$$

$$\rho \frac{dv}{dt} + \frac{\partial p_l}{\partial y} = 0, \quad \rho = \rho_g + \rho_l + \rho_h,$$

$$\frac{dp_g}{dt} = -3\gamma p_g \frac{w}{a} + 3(\gamma - 1)\frac{q}{a},$$

$$w = \frac{da}{dt} \left(\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u\frac{\partial}{\partial x} + v\frac{\partial}{\partial y},\right),$$

$$\rho_i = \rho_i^0 \alpha_i, \quad \alpha_g = \frac{4}{3}\pi a^3 n, \quad \alpha_h = \frac{4}{3} \left((a + \Delta a)^3 - a^3\right) n,$$

$$\alpha_l + \alpha_g + \alpha_h = 1, \quad J_i = 4\pi na^2 j_i, \quad J_h = -\frac{J_l}{1 - G} - \frac{J_g}{G}.$$
(1)

Нижние индексы i = l, g и h относятся к параметрам жидкости, газа и гидрата. Здесь a — радиус пузырьков; p_i — давления фаз; q — интенсивность теплообмена; n — число пузырьков в единице объема; w — радиальная скорость пузырьков; ρ_i^0 — истинные плотности фаз; γ — показатель адиабаты для газа; α_i — объемные содержания фаз; j_i — интенсивность массопереноса,



Рис. 1. Схематическое изображение расчетной области

отнесенная на единицу площади поверхности пузырьков; G — массовое содержание газа в составе гидрата, которое считается постоянной величиной. При получении выражений, связывающих интенсивность фазовых переходов (последняя строка (1)), полагалось, что весь газ, уходящий из состава пузырьков, полностью тратится на образование гидрата. Скорости u и v соответствуют движению по координатам x и y.

При описании радиального движения, в соответствии с уточнением, предложенным в [8], будем полагать, что скорость радиального движения w состоит из двух слагаемых:

$$w = w_R + w_A, \quad a\frac{dw_R}{dt} + \frac{3}{2}w_R^2 = \frac{p_g - p_l}{\rho_l^0}, \quad w_A = \frac{p_g - p_l}{\rho_l^0 C_l \alpha_g^{1/3}}, \quad (2)$$

где w_R описывается уравнением Рэлея–Ламба; ν_l — вязкость жидкости. Добавка w_A определяется из решения задачи о сферической разгрузке на сфере радиуса a в несущей жидкости в акустическом приближении [8].

Жидкость считаем акустически сжимаемой, а газ калорически совершенным (C_l — скорость звука в жидкостной среде):

$$p_l = p_0 + C_l^2 \left(\rho_l^0 - \rho_{l0}^0 \right), \quad p_g = \rho_g^0 R_g T_g.$$
(3)

Для замыкания приведенной системы уравнений необходимо записать уравнение баланса тепла на поверхности пузырьков с учетом тепловых эффектов образования гидрата, а также кинетические выражения, описывающие гидратообразование и интенсивность теплопередачи вблизи межфазной поверхности. Это условие баланса тепла запишем в виде:

$$-q_{(ga)} + q_{(al)} = j_h l_h, (4)$$

где $q_{(al)}$ — тепловой поток от поверхности пузырька в жидкость; l_h — удельная теплота образования гидрата, отнесенная на единицу его массы.

Были проведены расчеты, моделирующие эволюцию волн давления в воде с пузырьками фреона применительно к условиям эксперимента из [5]. Для термодинамических параметров фреона приняты следующие значения $c_g = 590$ (Дж/кг·град), $R_g = 68.76$ (Дж/кг·К), $\lambda_g = 8.76 \cdot 10^{-3}$ (Вт/м·град), $\gamma = 1.14$. Для исходного состояния пузырьковой системы, находящейся в рабочей камере ударной трубы длиной l = 1.5 м, приняты значения параметров: $p_0 = 10^5$ Па, $T_0 = 274$ К, $\alpha_{g0} = 0.1$, $a_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ м. Кроме того, для значений параметров, связанных с гидратообразованием примем: G = 0.3 и $p_s(T_0) = 0.43 \cdot 10^5$ Па. Ударная волна создавалась внезапным повышением давления на границе x = 0 до значения $p = p_e$. При расчетах граница x = l полагалась жесткой непроницаемой стенкой. Для безразмерного эмпирического коэффициента, связанного с кинетикой гидратообразования, выбрано значение $\beta = 3 \cdot 10^{-5}$.

На рис. 2 и 3 представлены расчетные осциллограммы давления и объемного газосодержания пузырьков для датчика с координатой x = 1 м. Исходные значения параметров пузырьковой смеси и амплитуды волны следующие: $\alpha_{g0} = 0.104$ и 0.107; $a_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ м; $\Delta p_0 = 1.3 \cdot 10^5$ и $2.5 \cdot 10^5$ Па. Точечные линии соответствуют расчетным осциллограммам, полученным для смесей с исходными радиусами пузырьков $a_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ м, сплошные — для приведенных однородных смесей, соответственно с радиусами пузырьков $a_0 = 10^{-4}$ м (рис. 3), полученной от исходной смеси дроблением каждого включения



Рис. 2. Расчетные осциллограммы давления и объемного газосодержания при исходных параметрах пузырьковой смеси и амплитуды волны: $\alpha_{a0} = 0.104$, $\Delta p = 1.3 \cdot 10^5$ Па



Рис. 3. Расчетные осциллограммы давления и объемного газосодержания при исходных параметрах пузырьковой смеси и амплитуды волны: $\alpha_{q0} = 0.107$, $\Delta p = 2.5 \cdot 10^5$ Па

на N = 10 и $8 \cdot 10^3$ фрагментов. Эти значения для дисперсности соответствуют максимальным исходным радиусам, когда смесь остается устойчивой относительно дробления для соответствующих амплитуд $\Delta p_0 = 1.3 \cdot 10^5$ и $2.5 \cdot 10^5$ Па. Пунктирные осциллограммы соответствуют расчетам согласно вышеописанной первой схеме, когда в момент первого схлопывания вместо кластера, образованного дроблением одного пузырька, вводится приведенный пузырек, соответствующий поправке для тепло- и массообмена.

Из анализа и сравнения экспериментальных осциллограмм [5] с расчетными видно, что имеет место наилучшее качественное и количественное согласование (по частотам колебаний давления, а также по амплитудам отраженной волны) для приведенной смеси с максимально возможной дисперсностью. Отметим также, что наблюдаемое в экспериментах [5] число фрагментов, на которое дробятся отдельные пузырьки, в зависимости от интенсивности волны, по порядку величин удовлетворительно согласуется с вышеприведенными значениями для N.

Полученная система уравнений была приведена к безразмерному виду и записана в системе переменных Лагранжа для удобства расчета. Система уравнений в переменных Лагранжа решалась методом Рунге-Кутта. В одномерном приближении проведено численное исследование динамики волн давления в воде с пузырьками фреона-12 с учетом гидратообразования. На основе предложенной схемы дробления пузырьков в ударной волне показано, что с увеличением амплитуды волны сжатия растет склонность пузырьков к процессу дробления. Это является одним из главных факторов интенсификации процесса гидратообразования. Поэтому, дальнейшее развитие теории волновой динамики пузырьковой жидкости с наличием гидратообразования должно идти с уточнением кинетических зависимостей и соответствующих эмпирических параметров для процессов дробления, и межфазного массообмена в том числе и гидратообразования.

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н., профессору Владиславу Шайхулагзамовичу Шагапову за полезные замечания и постоянный интерес к исследовательской работе.

Список литературы

 Anderson V., Woodhouse S., Graff O. Fr., Gudmundson J. S., Hydrates for deep ocean storage of CO2 // Proc. 5 Int. Conf. on Gas Hydrates. Trondheim, Norway, June 13–16. 2005. P. ref. 4006. P. 1135 –1139.

- [2] Miyata K., Okui T., Hirayama H. et al. A challenge to hige-rate industrial production of methane hydrate // Proc. 4 Int. Conf. on Gas Hydrates, Yakohama, Japan, May 19–23. 2002. P. 1031–1035.
- [3] Takaoki T., Iwasaki T., Katoh Y. et al. Use of hydrate pellets for transportation of natural gas – advantage of pellet form of natural gas hydrate in sea transportation // Proc. 4 Int. Conf. on Gas Hydrates. Yakohama, Japan, May 19–23. 2002. P. 982–986.
- [4] Gudmundsson J., Mork M., Graff O. Hydrate non pipeline technology // Proc. 4 Int. Conf. on Gas Hydrates, Yakohama, Japan, May 19–23. 2002. P. 997–1002.
- [5] Донцов В. Е., Накоряков В. Е., Чернов А. А. Образование газовых гидратов в газожидкостной смеси за ударной волной // ДАН. 2006. Т. 411, № 2. 4 с.
- [6] Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. Ч. 1, 2. М.: Наука. 1987. 360 с.
- [7] Кутателадзе С.С., Накоряков В.Е. Тепло-массообмен и волны в газожидкостных системах. Новосибирск: Наука, 1987. 302 с.
- [8] Нигматулин Р.И., Шагапов В.Ш., Вахитова Н.К. // ДАН. 1989. Т. 304, № 5. С. 1077 –1088.