

К теории процесса разложения газогидрата в вертикальном реакторе непрерывного действия

Чиглинцева А.С.*, Кунсбаева Г.А.**

* Бирская государственная социально-педагогическая академия, Бирск
** Сибайский филиал башкирского государственного университета, Сибай

В работе предложена теоретическая модель для процесса вымывания газа из состава гидрата теплой водой в противоточном вертикальном трубчатом реакторе непрерывного действия.

1. Введение

Гидраты природного газа представляют собой уникальное сырье не только для получения легких углеводородных источников энергии, но и также для получения экологически чистой пресной воды. Причем запасы такой системы в природе практически неисчерпаемы. При этом только потенциальные запасы метана в газогидратах оцениваются специалистами до $2 \cdot 10^{16} \text{ м}^3$ [1].

Поэтому большой интерес в будущем представляет создание способов добычи газогидратов и их переработка с целью получения газа и пресной воды. Согласно предлагаемой схеме реактор сверху постоянно загружается гидратом, а снизу в реактор подается теплая вода некоторым постоянным расходом (рис. 1). Продукты разложения (вода и газ) самотеком удаляются из реактора, в котором уровень воды поддерживается на постоянной высоте.

2. Основные уравнения

Ось z направим по оси трубчатого канала вертикально вниз. Полагаем, что все основные параметры течения трехфазной системы, состоящей из частиц гидрата, воды и газа однородны по сечению канала [2]. Дроблением частиц гидрата, опускающихся со скоростью, будем пренебрегать. Тогда уравнение сохранения их числа запишется как

$$\frac{d(Sn_h v_h)}{dz} = 0, \quad S = \pi R^2. \quad (1)$$

Здесь и далее нижние индексы h , w , g относятся к параметрам гидрата, воды и газа; n_h частиц гидрата в единицах объема; R и S — радиус и площадь сечения реактора.

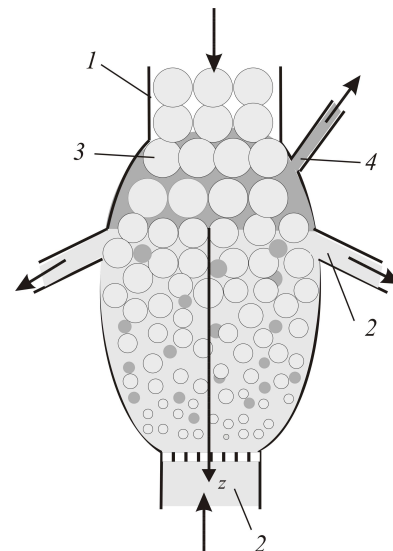


Рис. 1. Технологическая схема: 1 — реактор; 2 — вода; 3 — гидрат; 4 — газ

Уравнения сохранения масс гидрата, воды и газа имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{dm_h}{dz} &= -J_h, & \frac{dm_w}{dz} &= -J_w, \\ \frac{dm_g}{dz} &= -J_g, & m_h &= S\alpha_h\rho_h^0v_h, \\ m_w &= S\alpha_w\rho_w^0v_w, & m_g &= S\alpha_g\rho_g^0v_g, \end{aligned} \quad (2)$$

где m_i , ρ_i^0 , α_i , v_i ($i = h, w, g$) — массовые расходы, истинные плотности, объемные концентрации и скорости фаз; J_h , J_w , J_g — интенсивности разложения гидрата, образования воды и газа (за счет разложения гидрата), отнесенные на единицу длины реактора.

Газогидрат является клатратным соединением с массовым содержанием газа G . Поэтому интенсивности разложения гидрата и образования воды и газа связаны как:

$$J_w = (1 - G)J_h, \quad J_g = GJ_h. \quad (3)$$

Учитывая (3), уравнение (2) допускает следующие интегралы масс:

$$m_h - m_w - m_g = c, \quad (1 - G)m_h - m_w = c_w, \\ Gm_h - m_g = c_g. \quad (4)$$

Здесь c, c_w, c_g — постоянные, определяемые из условий на входе и на выходе из реактора. Нетрудно видеть, что один из интегралов в (3) является зависимым, причем $c = c_w + c_g$

При записи уравнений теплового баланса потерями тепла через стенки реактора будем пренебрегать, кроме того, будем считать, что температуры воды и газа совпадают ($T_g = T_w$). Тогда можем записать следующие уравнения сохранения энергии гидрата и газожидкостной смеси:

$$\frac{d(m_h c_h T_h)}{dz} = Q_{\sigma h} - J_h c_h T_{\sigma}, \\ \frac{d}{dz}(m_w c_w + m_g c_g)T_w = Q_{w\sigma} - (J_w c_w + J_g c_g)T_{\sigma}. \quad (5)$$

Здесь T_{σ} — температура на поверхности частицы гидрата; $Q_{w\sigma}$ и $Q_{\sigma h}$ — тепловые потоки от жидкости к поверхности гидрата, и от этой поверхности к гидрату, отнесенные к единице длины реактора. Тепловые потоки, в свою очередь, должны удовлетворять условиям теплового баланса с учетом затрат на фазовые переходы

$$Q_{w\sigma} - Q_{\sigma h} = J_h l_h, \quad (6)$$

где l_h — удельная теплота разложения, отнесенная на единицу массы гидрата.

Приведенные уравнения необходимо дополнить следующими кинематическими соотношениями:

$$\alpha_h + \alpha_w + \alpha_g = 1, \quad \alpha_h = \frac{4}{3}\pi a_h^3 n_h, \quad (7)$$

где a_h — радиус частиц гидрата. Для объемного содержания гидрата примем, что он равен величине объемного содержания для плотной засыпки сферических частиц. Тогда [3] будем иметь $\alpha_h = 0.64$.

Перепадом давления в реакторе по высоте будем пренебрегать. Плотности гидрата и воды постоянны, а газ калорически совершенен:

$$p = \rho_g^0 R_g T_g.$$

Интенсивности теплообмена, отнесенные к единице длины реактора, представим как:

$$Q_{w\sigma} = S n_h q_{w\sigma}, \quad Q_{\sigma h} = S n_h q_{\sigma h}, \quad (8)$$

где $q_{w\sigma}, q_{\sigma h}$ — интенсивности тепломассобмена, отнесенные к одной частице гидрата, которые, в свою очередь, записываются в виде:

$$q_{w\sigma} = 2\pi a_h \beta_w^{(T)} (T_w - T_{\sigma}), \\ q_{\sigma h} = 2\pi a_h \beta_h^{(T)} (T_{\sigma} - T_h), \\ \beta_w^{(T)} = \lambda_w \text{Nu}_w, \quad \beta_h^{(T)} = \lambda_h \text{Nu}_h, \quad (9) \\ \text{Nu}_w = 2 + 0.65 \sqrt{\text{Pe}_{wh}}, \quad \text{Nu}_h = 10, \\ \text{Pe}_{wh} = \frac{2a_h(v_w + v_h)}{\chi_w}, \quad \chi_w = \frac{\lambda_w}{\rho_w c_w}.$$

Здесь β, λ, χ — коэффициенты теплопереноса, теплопроводности, температуропроводности; Nu и Pe — числа Нуссельта и Пекле.

Аналогично предыдущему скорость разложения гидрата представим в виде

$$J_h = S n_h j_h. \quad (10)$$

Здесь j_h — интенсивность разложения, отнесенная к одной частице. В общем случае, по аналогии с формулой Герца–Кнудцена [3] для неравновесных фазовых переходов для жидкостей, а также топохимическими реакциями твердых тел, интенсивность разложения гидрата примем в виде [4]:

$$j_h = 2\pi a_h \beta_h^{(m)} (T_{\sigma} - T_s(p)), \\ \beta_h^{(m)} = \beta_{h0} \exp(-E/RT), \quad (11)$$

где $T_s(p)$ — равновесная температура фазовых переходов гидрата при значении давления; $p, \beta_h^{(m)}$ — эмпирический параметр.

Скорость газовой фазы представим как

$$v_g = v_w + v_{gw}, \quad (12)$$

где v_{gw} — скорость миграции газовой фазы относительно жидкости.

Выше представленная система уравнений, дополненная некоторыми гипотезами, позволяющими получить конкретные численные величины для параметров, определяющих интенсивность разложения гидрата и относительное движение газовой фазы, позволяет рассчитывать производство газа и воды при заданной интенсивности загрузки реактора гидратом и теплой водой. Для функционирования такого реактора необходимо обеспечить во всем его объеме условия разложения гидрата. Таким условием является величина температуры воды T_w , контактирующей с гидратом, которая должна быть выше равновесной температуры $T_s(p)$ для значения давления в реакторе p .

3. Результаты расчетов

Для базовых параметров, определяющих геометрию и режим работы реактора, принимались следующие численные величины для параметров: $R = 1$ м, $m_{h0} = 100$ кг/с, $T_w = 300$ К, $T_h = 277$ К, $p = 3 \cdot 10^6$ Па. Значение расхода теплой воды на входе реактора принималось равным $m_{we} = 517$ кг/с. Данное значение соответствует минимальному значению расхода теплой воды, обеспечивающему в энергетическом плане полное разложение гидрата.

Для выявления наиболее выгодных режимов эксплуатации реактора и определения его оптимального размера был проведен параметрический анализ по представленной теоретической модели. На рис. 2 иллюстрируется зависимость минимальной высоты реактора, обеспечивающая полное разложение гидрата, при переходе к режимам с более высоким давлением при различных значениях производительности установки, определяемая величиной m_{h0} . Видно, что с ростом давления высота реактора также растет. Это связано с тем, что с переходом на высокие давления, за счет увеличения плотности выделившегося газа, происходит снижение относительной линейной скорости между водой и гидратом. И, как следствие этого, происходит снижение теплопередачи между водой и гидратом. Кроме этого из графиков также следует, что с ростом расхода гидрата растет также высота установки.

На рис. 3 иллюстрируется влияние величины начальных размеров частиц гидрата на высоту реактора. Из графиков нетрудно заметить, что с ростом размеров дисперсных гидратных частиц можно наблюдать более высокий, чем линейный, закон

увеличения высоты реактора. Это, по-видимому, связано с нелинейным законом межфазной теплопередачи от текущего радиуса гидратных частиц.

Зависимость высоты реактора от его радиуса показана на рис. 4. Нетрудно заметить, что с увеличением радиуса реактора высота реактора уменьшается. Это связано с увеличением интенсивности теплообмена между теплоносителем и частицами гидрата, что приводит к уменьшению времени пребывания гидрата в реакторе и соответственно его высоты.

4. Заключение

В работе исследована принципиальная возможность вымывания газа из гидратных валунов. Построена соответствующая технологическая схема и описана модель реактора для процесса вымывания газа из гидрата.

Список литературы

- [1] Bei Liu, Qing Yuan, Ke-Hua Su, Xin Yang, Ben-Cheng Wu, Chang-Yu Sun and Guang-Jin Chen. Experimental simulation of the exploitation of natural gas hydrate // *Energies*. 2012. V. 5. P. 466; doi:10.3390/en5020466.
- [2] Шагапов В.Ш., Буркин М.В., Воронин А.В. К расчету обжига известняка в коксовой печи // *Теорет. основы хим. технологии*. 2004. Т. 38. С. 467.
- [3] Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Т. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
- [4] Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов / Под ред. Стромберга А.Г. М.: Высшая школа, 2001.

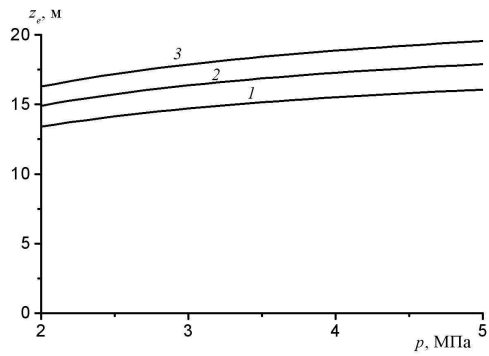


Рис. 2. Влияние значения давления в реакторе на его высоту. Линии 1, 2 и 3 соответствуют $m_{h0} = 80, 100, 120$ кг/с

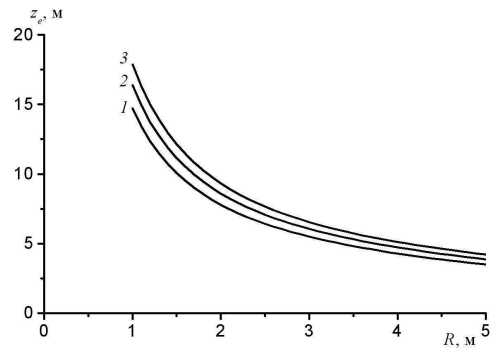


Рис. 4. Высота реактора в зависимости от его радиуса. Линии 1, 2 и 3 соответствуют $m_{h0} = 80, 100, 120$ кг/с

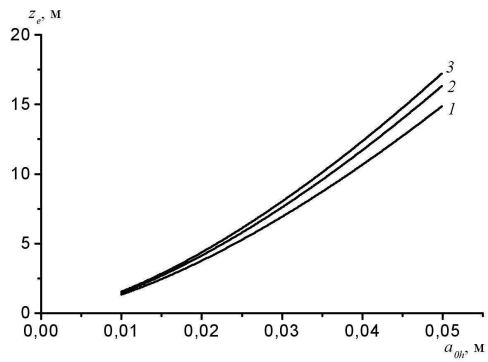


Рис. 3. Иллюстрация влияния размеров частиц гидрата на высоту реактора. Линии 1, 2 и 3 соответствуют $p = 2, 3, 4$ МПа