



Гайдукова О.С., Стрижак П.А., Мисюра С.Я.

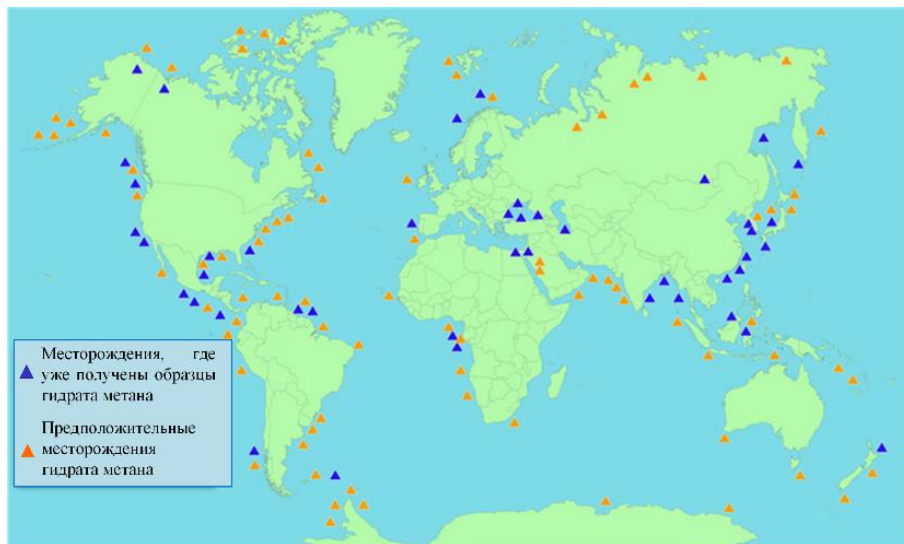
ЗАЖИГАНИЕ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ ПРИ РАЗНЫХ ВИДАХ ТЕПЛОБМЕНА*

*Исследование поддержано грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации,
Соглашение № 075-15-2020-806 (договор № 13.1902.21.0014).

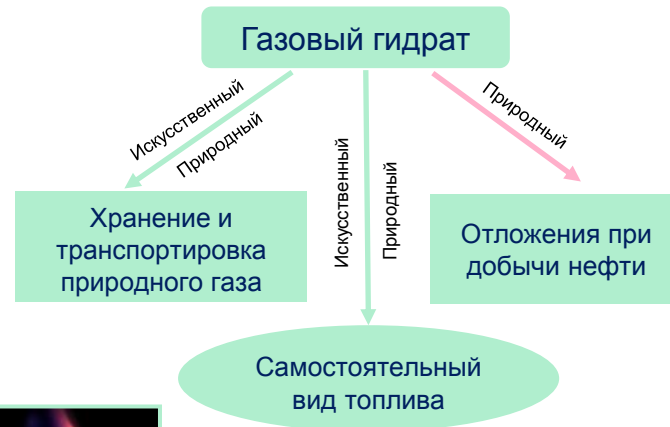
XI Всероссийская конференция с международным участием
Горение топлива: теория, эксперимент, приложения

Новосибирск
09-12 ноября 2021 г.

Газовые гидраты распространены во всем мире, имеют высокую плотность энергии и являются экологически чистым энергетическим источником с большим потенциалом [1].



Карта подтвержденных и предполагаемых месторождений природных газовых гидратов в мире [2].



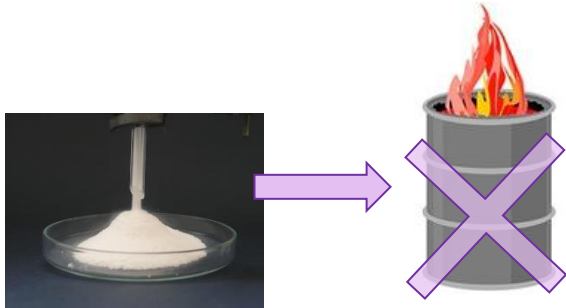
Регионы Крайнего Севера

[1] Gao Q, Yin Z, Zhao J, Yang D, Linga P. Tuning the fluid production behaviour of hydrate-bearing sediments by multi-stage depressurization. Chem Eng J 2021;406:127174.

[2] Hu G, Bu Q, Lyu W, Wang J, et al. A comparative study on natural gas hydrate accumulation models at active and passive continental margins. Natural Gas Industry B 2021;8:115-127.

Актуальность

- Достаточно высокая теплотворная способность (≈ 44 МДж/кг).
- Устойчивы к хранению и транспортировке при низких температурах (до -70 °С) и повышенном давлении (более 4 МПа).
- Менее высокие показатели пожарной опасности из-за минимизации потерь на испарение и утечки при хранении.
- Меньшее негативное воздействие на окружающую среду по сравнению с типичными видами топлив.

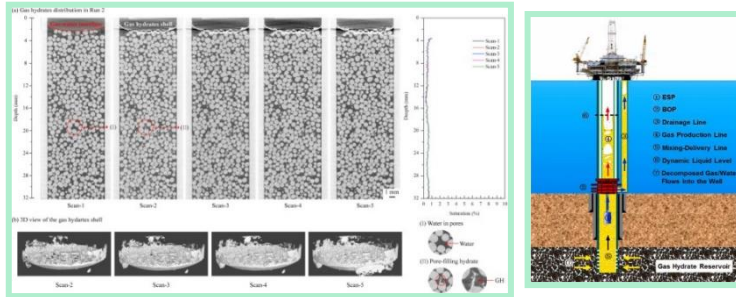


Актуальность

Основные направления исследований в рамках тематики газовые гидраты:

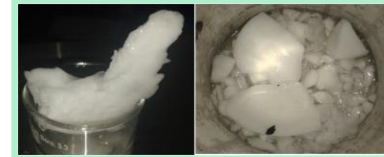
■ Формирование и добыча природного гидрата метана

Дырдин В.В.
Нестеров А.Н.
Истомин В.А.
Мусакаев Н.Г.
Дучков А.Д.
Li S. et al.
Zheng T. et al.
Wang Y. et al.
Chen B. et al.
Okajima J.



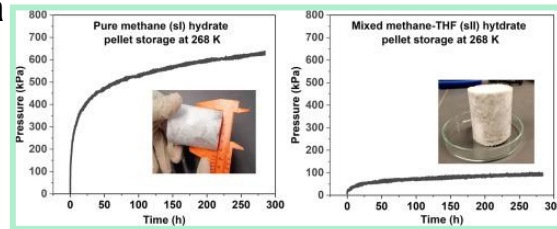
■ Производство искусственного гидрата метана

Sum A.K. et al.
Okutani K.
Манаков А.Ю.
Скиба С.С.



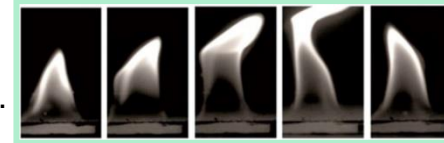
■ Транспортировка

Javanmardi J. et al.
Veluswamy H.P.
Rehder G.
Mimachi H.
Song Y.



■ Горение

Мисюра С.Я.
Накоряков В.Е.
Елистратов С.Л.
Донской И.Г.
Манаков А.Ю.
Chien Y.C. et al.
Roshandell M.
Wu F.H.
Yoshioka T. et al.



Целью работы являлось экспериментальное и теоретическое исследование закономерностей зажигания газовых гидратов при разных видах теплообмена.

Экспериментальная методика для исследования инициирования процесса зажигания газового гидрата при кондуктивном нагреве порошка

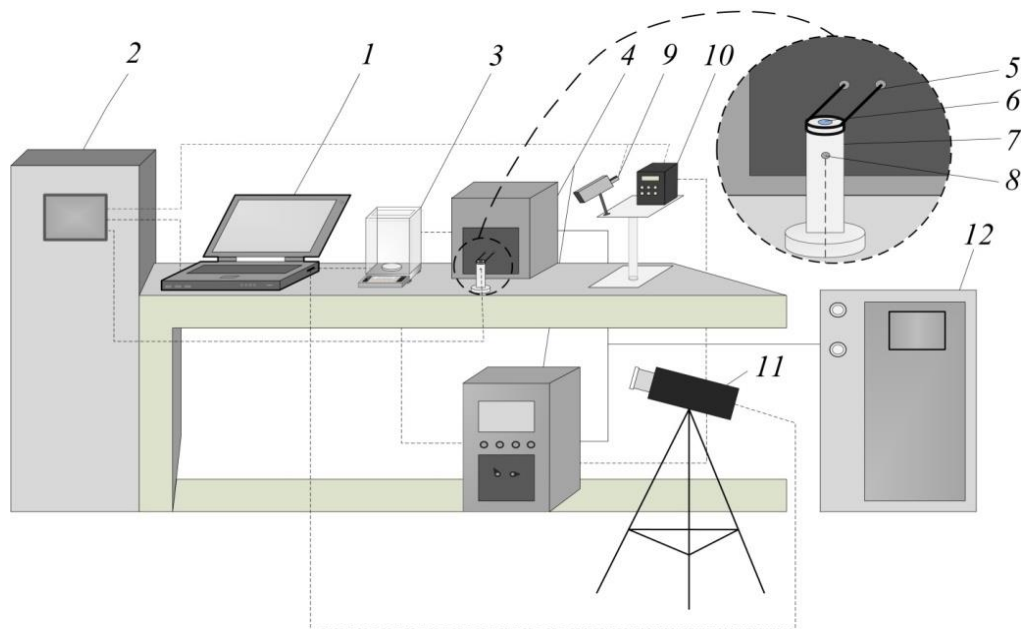


Рисунок 1. Схема экспериментального стенда при кондуктивном нагреве: 1 – ПК; 2 – многоканальный регистратор для записи данных по температурам и видеоизображениям; 3 – аналитические весы; 4 – индукционный нагреватель; 5 – медная спираль индуктора; 6 – газовый гидрат; 7 – металлический цилиндр; 8 – термоэлектрический преобразователь; 9 – инфракрасный пирометр; 10 – регулятор температур; 11 – высокоскоростная видеокамера; 12 – чиллер для водяного охлаждения

Экспериментальная установка для исследования процесса зажигания газового гидрата в муфельной печи

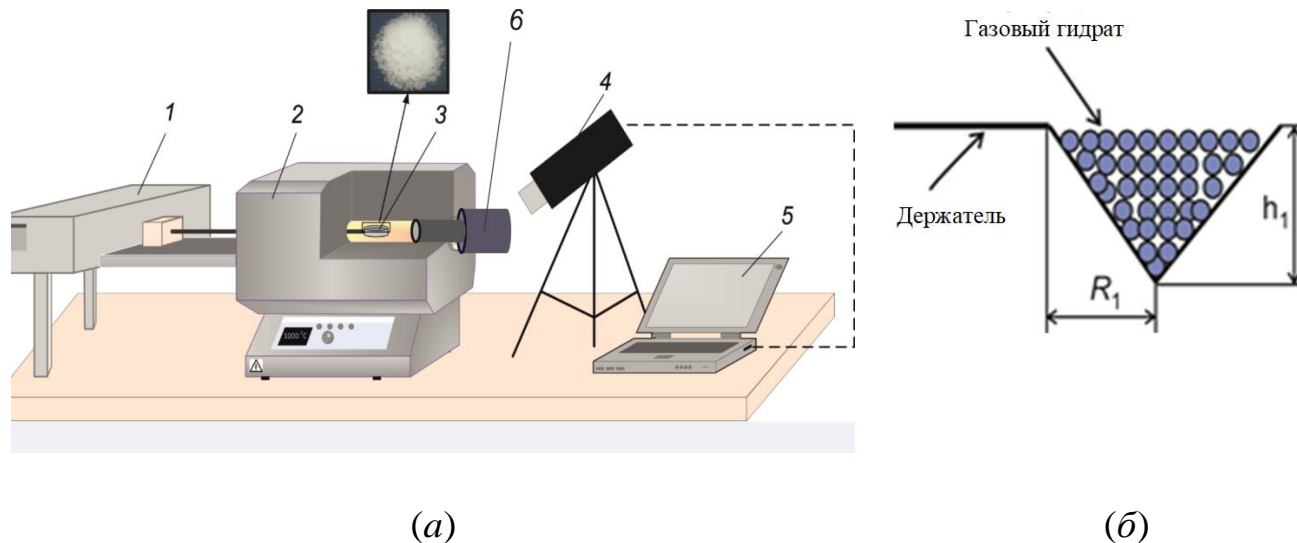


Рисунок 2. а) Схема экспериментального стенда при горении газового гидрата в муфельной печи: 1 – координатное устройство; 2 – муфельная печь; 3 – двойной газовый гидрат (пропан-метан); 4 – скоростная видеокамера; 5 – ПК; 6 – газоанализатор, б) Резервуар с порошком в виде пирамиды

Экспериментальная методика для исследований процесса инициирования зажигания газового гидрата при конвективном теплообмене

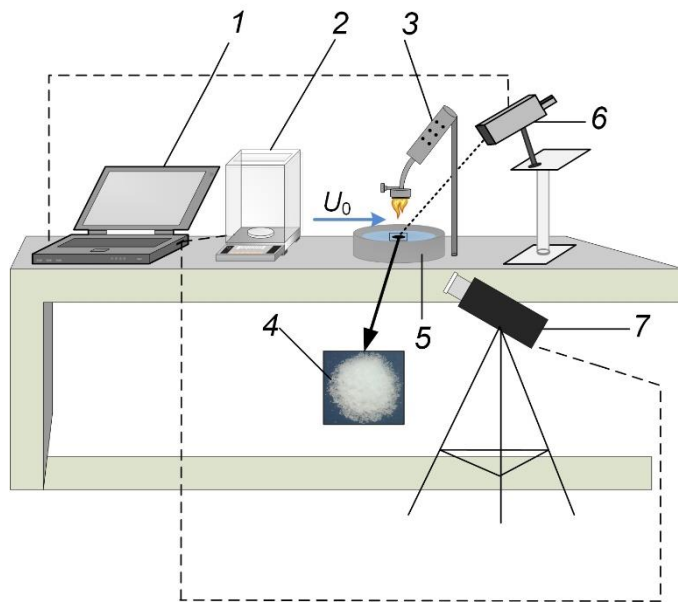


Рисунок 3. Схема экспериментального стенда при горении газового гидрата при конвективном теплообмене:
1 – ПК; 2 – электронные весы; 3 – горелка; 4 – газовый гидрат; 5 – теплоизолятор; 6 – тепловизор;
7 – высокоскоростная видеокамера

Погрешности экспериментальных измерений

Табл. 1. Систематические погрешности средств измерений

Наименование оборудования	Погрешность
Муфельная печь Nabertherm R (Термопара типа S)	± 1 °C
Тепловизор Testo 885	± 2 °C
Аналитические весы OHAUS Pioneer PA114	0.1 мг
Лабораторные весы Vibra AJH-4200 CE	0.01 г
Пирометр Кельвин АРТО 1500	1%+1°C

Табл. 2. Случайные погрешности при кондуктивном нагреве

$T_{\text{н}},$ °C	$\tau_{\text{дсп}},$ с	СКО	Довер. интервал
630	0.551	0.001	0.0036
670	0.548	0.003	0.0107
700	0.097	0.006	0.0215
720	0.014	0.003	0.0107
800	0.013	0.003	0.0107
900	0.008	0.002	0.0072
1000	0.003	0.001	0.0036

Табл. 3. Случайные погрешности при радиационном нагреве

$T_{\text{н}},$ °C	$\tau_{\text{дсп}},$ с	СКО	Довер. интервал
670	0.016	0.003	0.0107
690	0.015	0.002	0.0072
710	0.012	0.001	0.0036
800	0.007	0.003	0.0107
900	0.003	0.002	0.0072

Табл. 4. Случайные погрешности при конвективном нагреве

$U_{\text{в}},$ м/с	$\tau_{\text{дсп}},$ с	СКО	Довер. интервал
0.7	0.482	0.054	0.1930
1.5	0.212	0.015	0.0537
3	0.116	0.016	0.0573

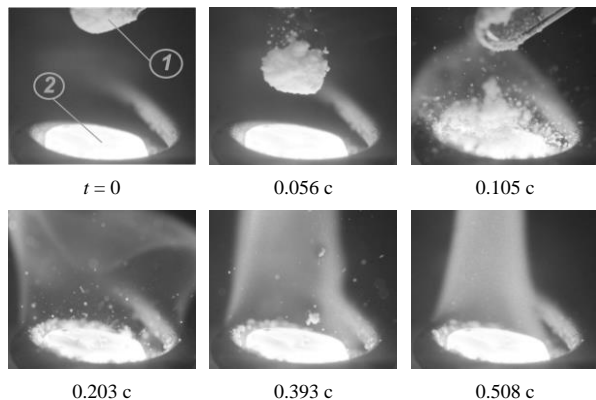


Рисунок 4. Видеокадры процесса зажигания газового гидрата при кондуктивном нагреве (1 – образец газового гидрата, 2 – разогретая металлическая поверхность)

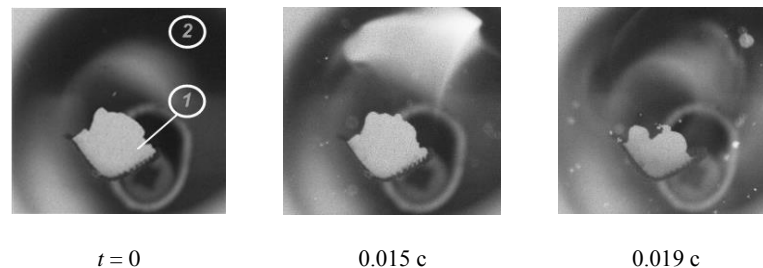


Рисунок 5. Видеокадры процесса зажигания газового гидрата при доминировании радиационного теплового потока (1 – образец газового гидрата, 2 – муфельная печь) и температуре воздуха в муфельной печи $T_h=973$ K

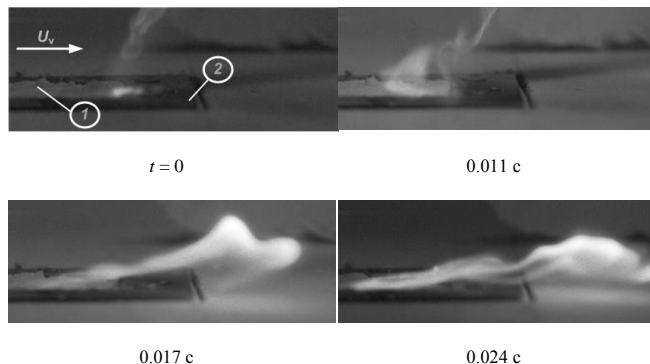


Рисунок 6. Видеокадры процесса зажигания горелкой газового гидрата при доминировании конвективного теплового потока (1 – образец газового гидрата, 2 – рабочий участок) и скорости движения воздуха $U_v = 1.5$ м/с

Результаты экспериментальных исследований

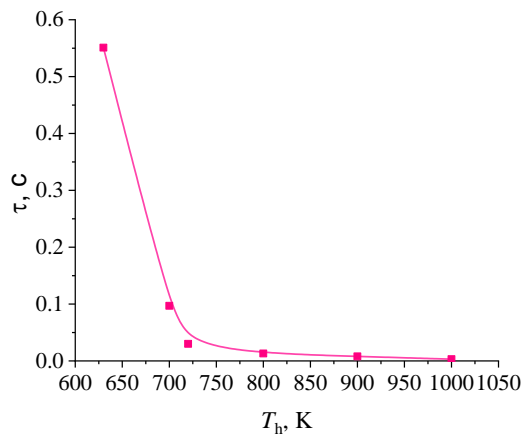


Рисунок 7. Зависимость времени задержки зажигания газогидрата от температуры поверхности цилиндра при кондуктивном нагреве

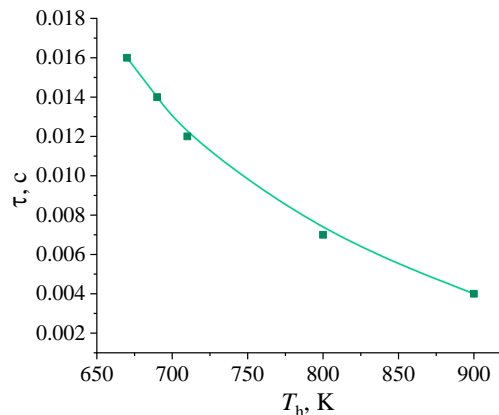


Рисунок 8. Зависимость времени задержки зажигания газогидрата от температуры печи при радиационном нагреве

Табл. 5. Установленная по результатам экспериментов зависимость времени задержки зажигания газогидрата от скорости воздуха при конвективном нагреве

$U_v, m/c$	T_{dcp}, c
0.7	0.482
1.5	0.212
3	0.116

Табл. 6. Минимальная температура T_{min} начала горения газогидрата для разных способов подвода энергии к образцу

	Кондуктивный нагрев	Радиационный нагрев
T_{min}, K	903±10	943±20

Зажигание газовых гидратов при разных схемах нагрева

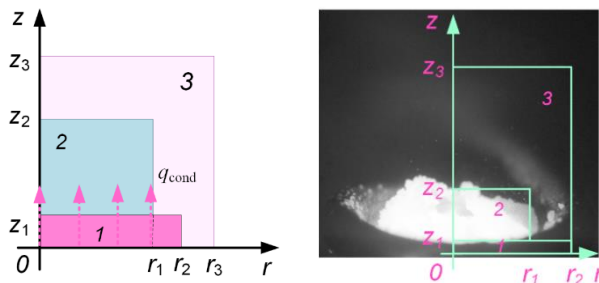


Рисунок 9. Область решения задачи теплопереноса при кондуктивном нагреве в соответствии с условиями эксперимента: 1 – нагревающая поверхность; 2 – образец топлива; 3 – воздух

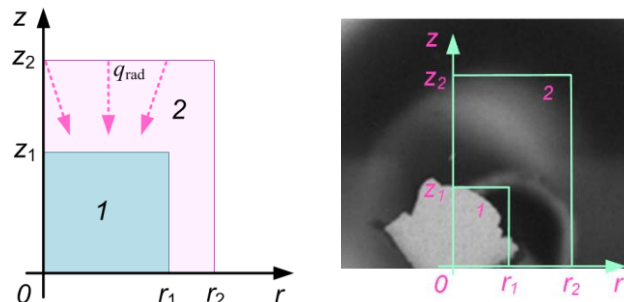


Рисунок 10. Схема области решения задачи теплопереноса при радиационном нагреве: 1 – образец топлива; 2 – воздух

Таблица 7. Параметры для моделирования процесса зажигания образца топлива – газового гидрата

Константа	Обозначение	Значение	Единицы измерения
Энергия активации реакции окисления паров горючего	E_a	$145 \cdot 10^3$	Дж/моль
Предэкспоненциальный множитель реакции окисления паров горючего	k_0	$7.4 \cdot 10^8$	c^{-1}
Тепловой эффект реакции окисления	Q_T	$14.644 \cdot 10^6$	Дж/кг
Теплота испарения воды	Q_{isp}	$2.2 \cdot 10^6$	Дж/кг
Теплота диссоциации гидрата	Q_{gidr}	108	кДж/кг
Массовая скорость диссоциации гидрата	w_{gidr}	0.01	кг/(м ² ·с)

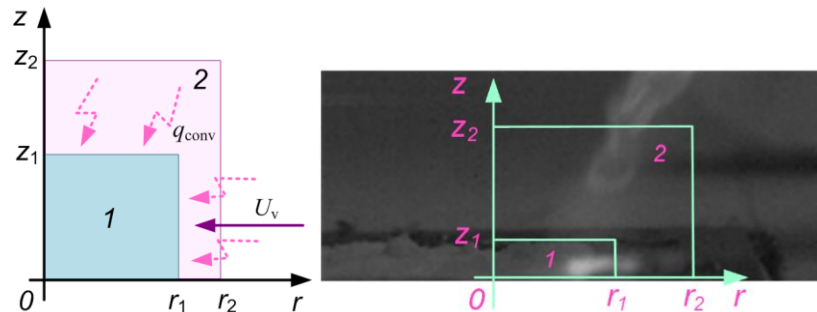


Рисунок 11. Схема области решения задачи теплопереноса при конвективном нагреве: 1 – образец топлива; 2 – воздух

Уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = \omega;$$

Уравнение движения парогазовой смеси:

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} + u \frac{\partial \omega}{\partial r} + w \frac{\partial \omega}{\partial z} = v_a \left[\frac{\partial^2 \omega}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \omega}{\partial r} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} \right] + \beta g \frac{\partial T_a}{\partial z};$$

Уравнение энергии для парогазовой смеси:

$$\frac{\partial T_a}{\partial \tau} + u \frac{\partial T_a}{\partial r} + w \frac{\partial T_a}{\partial z} = a_a \left[\frac{\partial^2 T_a}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_a}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_a}{\partial z^2} \right] + \frac{Q_o W_o}{\rho_1 C_1};$$

Уравнение диффузии паров горючего:

$$\frac{\partial C_f}{\partial \tau} + u \frac{\partial C_f}{\partial r} + w \frac{\partial C_f}{\partial z} = D_{12} \left[\frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_f}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} \right] - \frac{W_o}{\rho_{12}};$$

Уравнение баланса для парогазовой смеси:

$$C_f + C_g + C_o = 1;$$

Уравнение теплопроводности для топлива ($0 < r < r_1, z_1 < z < z_2$):

$$\frac{\partial T_h}{\partial \tau} = a_h \left[\frac{\partial^2 T_h}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_h}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_h}{\partial z^2} \right] - \frac{W_{\text{melt}} Q_{\text{melt}}}{z_L \rho_h C_h}.$$

$$r = 0, 0 < z < z_1 \quad \frac{\partial T_h}{\partial r} = 0; \quad r = r_2, 0 < z < z_1 \quad -\lambda_h \frac{\partial T_h}{\partial r} = -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial r}; \quad \frac{\partial C_f}{\partial r} = 0;$$

$$r = r_1, 0 < z < z_1 \quad \frac{\partial^2 T_a}{\partial r^2} = 0; \quad \frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0;$$

$$r = 0, z_1 < z < z_2, \quad \frac{\partial T_f}{\partial r} = 0;$$

$$r = r_1, z_1 < z < z_2, \quad -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial r} - Q_{\text{ef}} W_{\text{ef}} - Q_{\text{eo}} W_{\text{eo}} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial r}; \quad \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial r} = W_{\text{ef}}; \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{W_{\text{ef}}}{\rho_{12}};$$

$$r = r_1, z_1 < z < z_2 \quad \frac{\partial^2 T_a}{\partial r^2} = 0; \quad \frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0;$$

$$r = 0, z_2 < z < z_1, \quad \frac{\partial T_a}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial C_f}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0; \quad r = r_1, z_2 < z < z_1, \quad \frac{\partial^2 T_a}{\partial r^2} = 0; \quad \frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0;$$

$$z = 0, 0 < r < r_2, \quad \frac{\partial T_h}{\partial z} = 0; \quad z = 0, r_2 < r < r_1, \quad \frac{\partial T_a}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial C_f}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0;$$

$$z = z_1, 0 < r < r_1 \quad -\lambda_h \frac{\partial T_h}{\partial z} - Q_{\text{ef}} W_{\text{ef}} - Q_{\text{eo}} W_{\text{eo}} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial z}; \quad \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial z} = W_{\text{ef}};$$

$$z = z_1, r_1 < r < r_2, \quad -\lambda_h \frac{\partial T_h}{\partial z} = -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z}; \quad \frac{\partial C_f}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0;$$

$$z = z_2, 0 < r < r_1, \quad -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z} - Q_{\text{ef}} W_{\text{ef}} - Q_{\text{eo}} W_{\text{eo}} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial z}; \quad \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial z} = W_{\text{ef}}; \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = \frac{W_{\text{ef}}}{\rho_{12}};$$

$$z = z_1, 0 < r < r_1, \quad \frac{\partial^2 T_a}{\partial z^2} = 0; \quad \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0.$$

Краевые условия при радиационном нагреве

Начальные условия: $T=T_1$ при $0 < r < r_1, 0 < z < z_1$; $T=T_2, C_f=0, \psi=0, \omega=0$

при $0 < r < r_1, z_1 < z < z_2, r_1 < r < r_L, z_1 < z < z_2$.

$$r = 0, 0 < z < z_1, \frac{\partial T_f}{\partial r} = 0;$$

$$r = r_1, 0 < z < z_1, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial r} - Q_{ef} W_{ef} - Q_{eo} W_{eo} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial r}; \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial r} = W_{ef}; \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{W_{ef}}{\rho_{12}};$$

$$r = 0, z_1 < z < z_L, \frac{\partial T_a}{\partial r} = 0; \frac{\partial C_f}{\partial r} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0; r = r_L, 0 < z < z_L, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial r} = q_{rad}; \frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0;$$

$$z = 0, 0 < r < r_1, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0;$$

$$z = 0, r_1 < r < r_L, \frac{\partial T_a}{\partial z} = 0; \frac{\partial C_f}{\partial z} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0;$$

$$z = z_1, 0 < r < r_1, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z} - Q_{ef} W_{ef} - Q_{eo} W_{eo} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial z}; \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial z} = W_{ef}; \frac{\partial \psi}{\partial z} = \frac{W_{ef}}{\rho_{12}};$$

$$z = z_L, 0 < r < r_L, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z} = q_{rad}; \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0.$$

$$q_{rad} = \sigma \varepsilon T_2^4.$$

Краевые условия при конвективном нагреве

Начальные условия: $T=T_1$ при $0 < r < r_1, 0 < z < z_1$; $T=T_2, C_f=0, \psi=0, \omega=0$

при $0 < r < r_1, z_1 < z < z_2, r_1 < r < r_L, z_1 < z < z_2$.

$$r = 0, 0 < z < z_1, \frac{\partial T_f}{\partial r} = 0;$$

$$r = r_1, 0 < z < z_1, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial r} - Q_{ef} W_{ef} - Q_{eo} W_{eo} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial r}; \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial r} = W_{ef}; \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{W_{ef}}{\rho_{12}};$$

$$r = 0, r = r_L, 0 < z < z_L, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial r} = q_{conv}; \frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial r} = Uv;$$

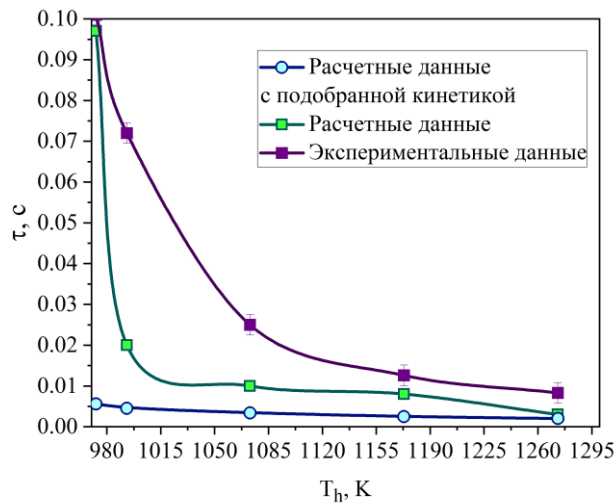
$$z = 0, 0 < r < r_1, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0;$$

$$z = 0, r_1 < r < r_L, \frac{\partial T_a}{\partial z} = 0; \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0;$$

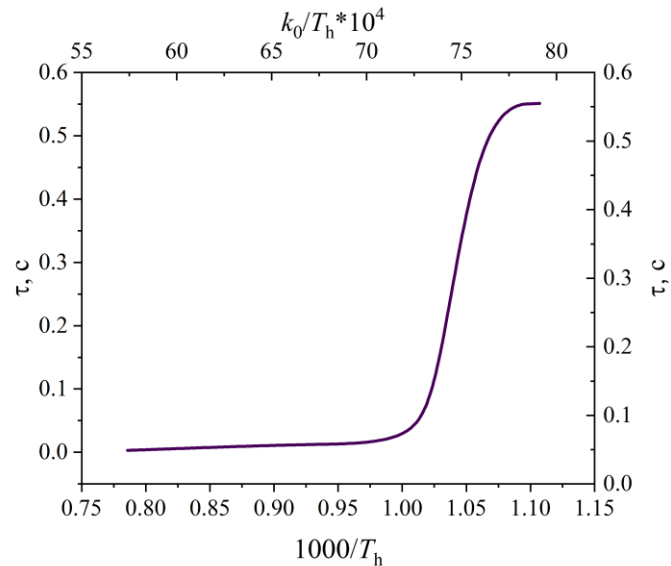
$$z = z_1, 0 < r < r_1, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z} - Q_{ef} W_{ef} - Q_{eo} W_{eo} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial z}; \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial z} = W_{ef}; \frac{\partial \psi}{\partial z} = \frac{W_{ef}}{\rho_{12}};$$

$$z = z_L, 0 < r < r_L, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z} = q_{conv}; \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial z} = Uv.$$

$$q_{conv} = \alpha(T_2 - T_1).$$



a



б

Рисунок 12. Экспериментальные и теоретические зависимости времени задержки зажигания от температуры поверхности металлического цилиндра (ее значения меняются в одинаковых диапазонах), на которой находится газовый гидрат (а); (б) – полулогарифмический график зависимости времени задержки от k_0/T_h и $1000/T_h$

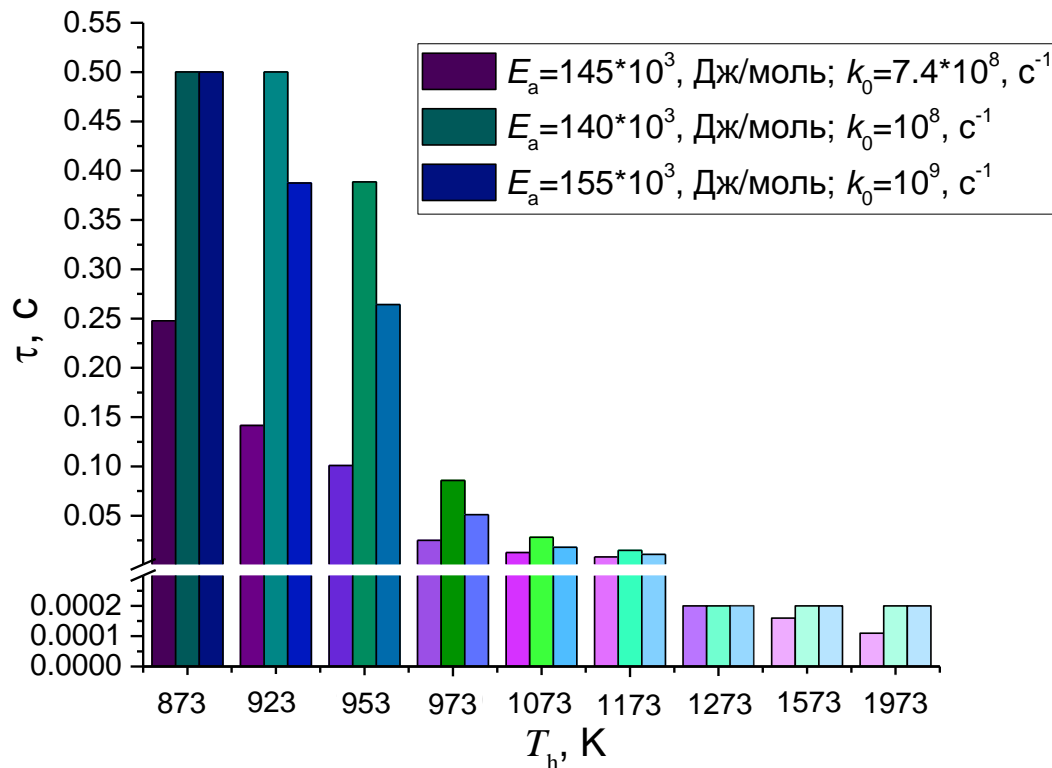


Рисунок 13. Вычисленные значения времени задержки зажигания газового гидрата при варьировании температуры в широком диапазоне

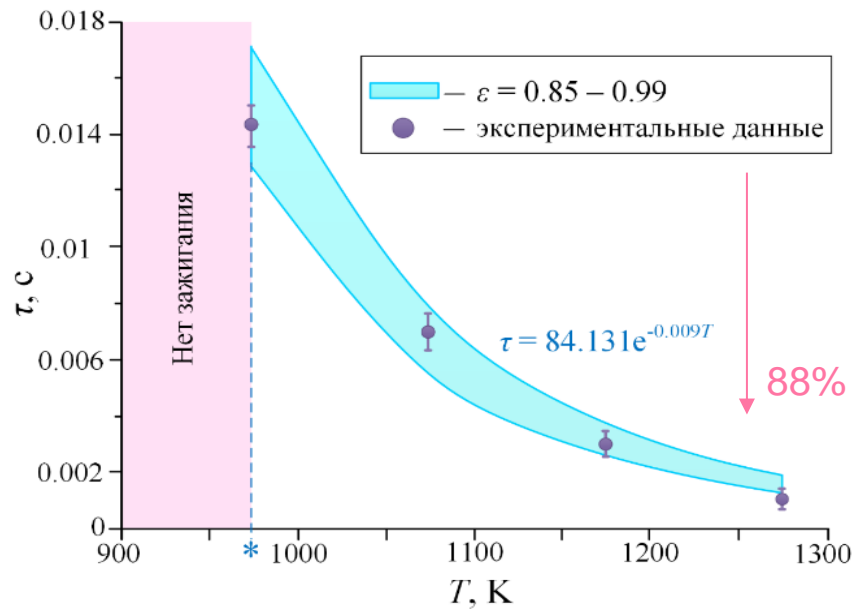
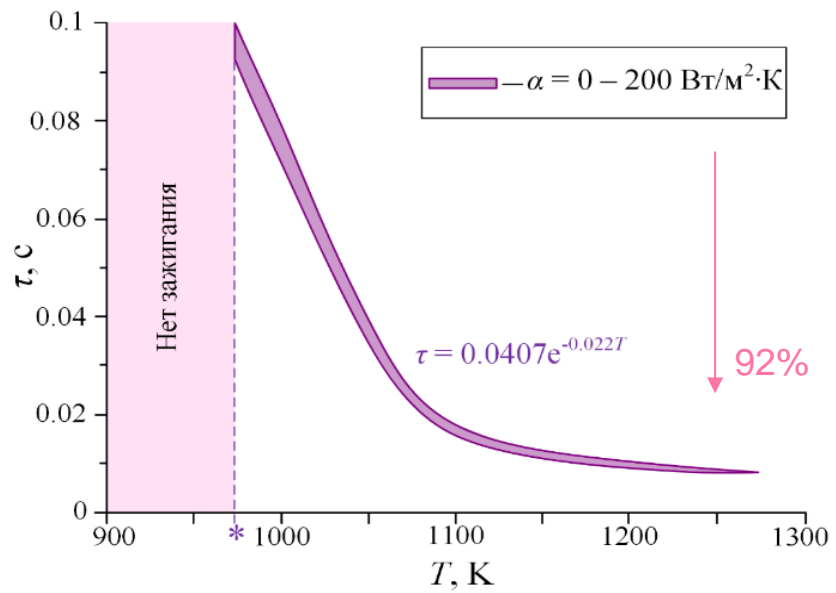
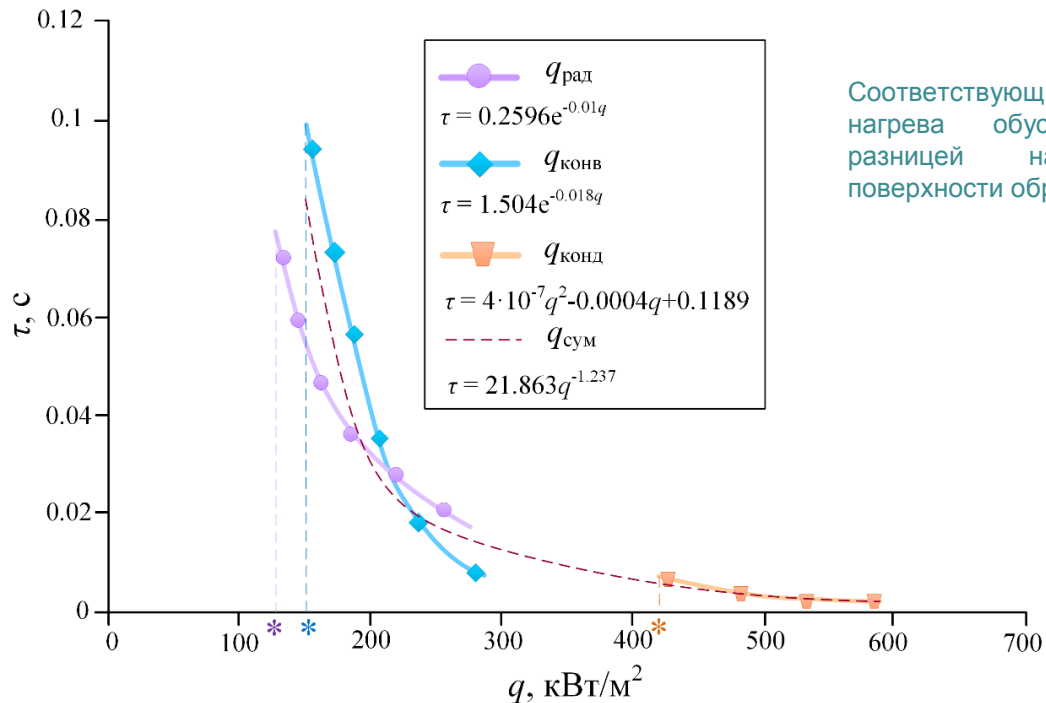


Рисунок 14. Область (выделена цветом) устойчивого зажигания газового гидрата в условиях конвективного нагрева при разных коэффициентах теплообмена (□ – предельная температура воздуха необходимая для инициирования процесса зажигания газового гидрата)

Рисунок 15. Область (выделена цветом) устойчивого зажигания газового гидрата в условиях смешанного (радиационного и конвективного) нагрева при разных степенях черноты (□ – предельная температура воздуха необходимая для инициирования процесса зажигания газового гидрата)



Соответствующие отличия для трех схем нагрева обусловлены существенной разницей нагреваемых площадей поверхности образцов топлива.

Рисунок 16. Плотности теплового потока при радиационном, конвективном и кондуктивном зажигании газового гидрата при температурах нагрева 973–1273 К и аппроксимационные выражения для времен задержки зажигания газовых гидратов (* – предельная плотность теплового потока, при которой происходит зажигание газового гидрата при разных схемах нагрева)

Основные результаты и выводы

1. Изученные экспериментально закономерности взаимосвязанных процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования позволили сформулировать физические и математические модели зажигания газового гидрата для проведения исследований в условиях, типичных для энергетических приложений и двигателей различных установок.
2. Установлено, что с ростом температуры поверхности нагревателя от 973 до 1273 °С времена задержки зажигания уменьшаются почти в 10 раз в условиях зажигания газовых гидратов за счет нагрева с доминированием кондуктивного теплообмена.
3. При изменении коэффициента теплоотдачи в диапазонах $\alpha=0\text{--}200$ Вт/(м²·К) происходит снижение времени задержки зажигания газовых гидратов до 93 % при конвективном нагреве. При росте степени черноты в диапазонах $\varepsilon=0.85\text{--}0.99$ времени задержки зажигания газовых гидратов снижаются до 88 % при радиационном нагреве.
4. Вычислены значения предельных плотностей теплового потока, при которых происходит устойчивое зажигание газовых гидратов и гелеобразных топлив. Для газового гидрата при радиационном нагреве плотность теплового потока составляет 127 кВт/м²; при конвективном нагреве – 149 кВт/м²; при кондуктивном нагреве – 424 кВт/м².
5. Получены аппроксимационные выражения для зависимостей времени задержки зажигания от всех исследованных факторов, которые используются при определении взаимосвязей между основными и второстепенными исходными параметрами, и характеристиками процесса инициирования горения гидратов.

Спасибо за внимание!