Міністерство освіти і науки України

Національний університет

«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

Навчально-науковий інститут нафти і газу

Кафедра теплогазопостачання, вентиляції та теплоенергетики

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної роботи

магістра

на тему: «Підвищення ефективності установки для синтезу газових гідратів»

Виконав: студент гр. 601-НТ

спеціальності 144 Теплоенергетика

"___"_____2025 р. _____ Темченко О. С.

Керівник

"___"_____2025 р._____ Кутний Б. А.

Допустити до захисту:
завідувач кафедри "Теплогазопостачання,
вентиляції та теплоенергетики" _____ к.т.н., проф. Голік Ю.С.
"_____"_____2025 р.

Полтава - 2025 р.

АНОТАЦІЯ

Магістерська робота присвячена дослідженню процесів синтезу газових гідратів. Вдосконалено лабораторну установку для синтезу шляхом доповнення її засобами для вимірювання двох потоків різних газів, системою змішування цих газів та засобами для приєднання балонів з газом.

Розроблено математичну модель гідродинамічних процесів у насадці та застосовано її для аналізу процесів гідратоутворення. Проаналізовано вплив термобаричних особливостей насадки на ефективність гідратоутворення та розроблено заходи для оптимізації режимів роботи насадки.

Проведено теоретичні дослідження можливості застосування газових сумішей, які складаються з газу-гідратоутворювача і газу-холодоносія. Встановлено термобаричні умови скраплення газу-холодоагенту на виході з насадки в реакторі. Теоретично обґрунтовано можливість застосування газів, які не утворюють газових гідратів, у суміші з газом-гідратоутворювачем для інтенсифікації процесу синтезу газогідрату.

Проведено експериментальні дослідження з такими газами, як пропан та тетрафторетан (R134a), котрі показали, що обидва гази є гідратоутворювачами і одночасно конкурентами, оскільки займають одні й ті ж «великі» стільники в газогідраті. Встановлено, що усі інші гази, які можуть виступати у ролі холодоагентів для пропану, також є гідратоутворювачами. Отримано дані про термобаричні умови існування гідрату тетрафторетану при температурах вище +5°C. Встановлено умови, при яких гідрат цього газу утворюється практично миттєво і з ефективністю близькою до 100%.

Проведено ряд досліджень, присвячених синтезу гідрату на поверхні льоду. Встановлено, що існує досить вузька область термобаричних умов, у межах якої швидкість синтезу гідрату на поверхні льоду різко збільшується.

Результати даної роботи можуть бути застосовані для вдосконалення обладнання для синтезу газових гідратів у промислових масштабах.

Ключові слова: газові гідрати, синтез, підвищення ефективності, газова суміш, дослідна установка, математична модель, термобаричні умови, тепломасообмін.

ЗМІСТ

ВСТУП 4
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ 6
1. АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ 8
1.1. Перспективи застосування газових гідратів 8
1.2. Вплив факторів 10
1.3. Засоби інтенсифікації синтезу газових гідратів 13
1.4. Мета і завдання дослідження 18
2. ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ СИНТЕЗУ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ ІЗ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ 19
2.1. Визначення складу газової суміші 19
2.2. Математична модель гідродинамічних процесів в насадці 24
2.3. Результати розрахунків газових сумішей різної концентрації 32
3. ЕКСПЕРИМЕНТИ З СИНТЕЗУ ГАЗОГІДРАТУ ПРОПАНУ 36
3.1. Розробка установки для синтезу газових гідратів 36
3.2. Методика тарування U-подібного дифманометра для стиснених газів 45
3.3. Методика експериментальних досліджень 51
3.4. Результати експериментальних досліджень 74
4. ВИСНОВКИ 79
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 81
ДОДАТКИ 86

ВСТУП

Синтез газових гідратів є основою багатьох перспективних технологій: транспортування газу різними видами транспорту, у тому числі суднами, зберігання газу для вирівнювання добової нерівномірності енергетичного навантаження на ТЕЦ [1], для акумуляторів теплоти в умовах низьких температур, розділення газових сумішей, які складаються з гідратоутворюючих та негідратоутворюючих газів, для опріснення морської води. Також розвиваються технології застосування газогідратів у якості робочих тіл в різноманітних технологічних процесах для: стискання газів без застосування компресорів, штампуванні деталей, тощо [2–6]. Використовувати газогідратну технологію пропонують для підвищення ефективності видобування і підготовки природного газу при розробці газових і газоконденсатних родовищ у період зниження пластового тиску [7]. Також велика кількість вчених усього світу працюють над таким перспективним напрямком застосування ГГ як утилізація та захоронення діоксиду вуглецю (CCS) [8, 9]. Актуальність даної роботи пояснюється тим, що основою для багатьох газогідратних технологій є промисловий синтез газових гідратів, для якого важливими проблемами є отримання газогідрату у великих кількостях при мінімальних енерговитратах.

Існуючі установки для синтезу газових гідратів мають низьку продуктивність внаслідок неефективного відведення теплоти з області реакції. Метою даної роботи є дослідження способу інтенсифікації гідратоутворення на поверхні мікробульбашок із газовою сумішшю, до складу якої входить рідкий холодоагент. **Робочою гіпотезою є**: під час випаровування рідкого холодоагенту відбувається відбір теплоти на внутрішній поверхні газових бульбашок, який необхідний для синтезу гідрату пропану, який теж є складовою газової суміші.

Синтез гідрату пропану – це лише модель, яку можна затосувати для синтезу гідрату метану, причому зважаючи на вдвічі меншу теплоту гідратоутворення метану – його синтез буде приблизно у двічі швидший від

гідрату пропану. **Перспективами даної роботи є** інтенсифікація гідратоутворення метан-холодоагентних сумішей для широкого застосування в галузях зберігання, транспортування та використання газового палива там де не вигідно застосовувати дорогі ємності високого тиску та будівництво газопроводів.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Промисловий синтез газових гідратів є основою багатьох газогідратних технологій: транспортування газу в гідратній формі різними видами транспорту, зберігання великих обсягів газу, у тому числі для вирівнювання нерівномірності споживання енергетичними об'єктами України, утилізація шахтного метану, опріснення води, акумулювання теплоти, тощо. Дана робота присвячена створенню методики промислового синтезу газогідрату, зокрема із застосуванням газових сумішей.

Мета і завдання досліджень. Метою роботи є інтенсифікація та підвищення ККД синтезу газових гідратів за допомогою застосування бінарних газових сумішей, що складаються з газу-гідратоутворювача та холодоагенту. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити ряд задач:

- побудувати експериментально-дослідну установку синтезу ГГ;

- визначити оптимальні термобаричні умови та склад газової суміші для гідратоутворення;

- провести серію експериментальних досліджень для підтвердження теоретичних розробок.

Об'єкт досліджень – тепломасообмінні процеси, що супроводжуються гідратоутворенням і відбуваються на поверхні мікробульбашок із газовою сумішшю.

Предметом досліджень є пошук оптимальних термобаричних умов та концентрацій газової суміші для інтенсифікації синтезу газових гідратів.

Методи досліджень. При виконанні роботи застосовано як експериментальні методи з прямим вимірюванням витрат газу, часу, температури газу та водного середовища усередині реактора, зняття на відео процесу гідратоутворення в реакторі, так і непрямі методи вимірювання витрат газів за допомогою тарованого U-подібного дифманометра. Також широко застосовано методи математичного моделювання теплових та

гідродинамічних процесів для визначення швидкості руху, температури та складу газорідинної суміші в насадці.

Наукова новизна отриманих результатів. Науковою новизною роботи є результати експериментальних та теоретичних досліджень кінетики синтезу газових гідратів у мікробульбашках, які заповнені газовою сумішшю газу-гідратоутворювача та холодоагента, причому холодоагент перебуває в бульбашці у частково скрапленому стані.

Практичне значення роботи. Отримані результати дозволяють оптимізувати конструкцію установки для синтезу газових гідратів. Зокрема результати, отримані для синтезу гідрату пропану можуть бути застосовані для синтезу гідрату метану.

1 АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1. Перспективи застосування газових гідратів

Попередні дослідження процесів гідратоутворення показують що на інтенсивність масообмінних процесів синтезу газових гідратів впливають різноманітні фактори, головними з яких є: термобаричні умови в реакторі, склад газової суміші, спосіб створення поверхні контакту фаз, площа поверхні контакту фаз та відбір теплоти екзотермічної реакції гідратоутворення.

Власне термобаричні умови гідратоутворення окремо взятого газу або суміші вуглеводневих газів та газів-гідратоутворювачів відомі.

Вплив складу газової суміші активно аналізується багатьма авторами. Фізичний механізм цього впливу ґрунтується на різних розмірах клатратних порожнин у складі газогідрату та їх зайнятості молекулами гідратоутворювачами. Чим більша частка порожнин зайнята гідратоутворюючими газами тим стійкішим є газогідрат. Саме тому газова суміш підбирається з різного розміру молекул таким чином щоб якнайповніше заповнити усі види порожнин у газогідраті.

Аналіз роботи різноманітних реакторів для синтезу газових гідратів з погляду промислового застосування можна виділити дві базових конструкції: крапельна та барботажна. Синтез ГГ на поверхні крапель рідини розглянуто в різних роботах, зокрема [10]. Як показують теоретичні та експериментальні дослідження в отриманому таким способом ГГ багато води. Така технологія потребує або спеціальних заходів з її видалення або тривалого часу «витримки» газогідрату під високим надлишковим тиском для того, аби ця вода вступила в реакцію гідратоутворення.

У барботажних апаратах синтез газових гідратів відбувається на поверхні бульбашок газу у воді (часто з різноманітними добавками). Теоретичні та експериментальні дослідження масообмінних процесів гідратоутворення наведені в роботах [11-12]. Основною проблемою є те, що

навіть в ідеальних термобаричних умовах лише частина газу вступає у реакцію з утворенням газогідрату. Зниження температури води та температури газу призводить до обмерзання насадки і тому є малоефективним. Аналіз отриманих даних дозволяє встановити причину – недостатнє охолодження міжфазної поверхні, де відбувається синтез газових гідратів. Причому відбір теплоти реакції має бути саме на міжфазній поверхні, де і відбувається гідратоутворення.

Від площі міжфазної поверхні напряму залежить швидкість синтезу газогідрату. Збільшення площі міжфазної поверхні в крапельних апаратах досягається дрібнішим розпиленням крапель рідини. У барботажних апаратах таким засобом є спосіб створення мікробульбашок. Експериментальні дані [13] показують, що їх застосування дозволяє підвищити ефективність синтезу ГГ пропану з 3-4% до 10-12%. Проте, для промислового застосування це усе одно мало.

Під час синтезу газових гідратів виділяється значна кількість теплоти. Якщо її не відводити, то температура міжфазної поверхні підвищується і реакція синтезу сповільнюється. У барботажних реакторах теплоту гідратоутворення потрібно відводити з поверхні кожної бульбашки. Оптимальним способом для вирішення цього завдання є випаровування скрапленого газу всередині бульбашки. Проте для метану такий спосіб не підходить бо він скраплюється при занадто низьких температурах. Саме тому виникла гіпотеза застосувати у якості холодоагенту додатковий газ який не утворює газових гідратів. Для експериментальних досліджень в умовах невеликих надлишкових тисків замість метану можна застосувати газоподібний пропан.

Також при застосуванні газових сумішей типу гідратоутворюючий – негідратоутворюючий газ виникає недосліджене питання оптимізації ефективності гідратоутворення при різних термобаричних умовах та концентраціях газів.

1.2. Вплив факторів

Відомо, що зменшення розміру бульбашок призводить до значної інтенсифікації тепло- і масообмінних процесів в установках барботажного типу [14]. Теоретичні та експериментальні дослідження масообмінних процесів при синтезі гідрату пропану в барботажній установці наведені в роботах [15, 16]. Тут і далі під ефективністю процесу гідратоутворення будемо розуміти співвідношення реагенту (наприклад газу, води), який вступив у реакцію гідратоутворення, до кількості підведеного реагенту в реактор за відсутності рециркуляції. Зокрема, у даній установці для бульбашок пропану діаметром 5 мм отримана ефективність близько 3%, що у перерахунку на метан дасть приблизно 6%.

Результати теоретичних розрахунків для синтезу газових гідратів на поверхні крапель води в газовому середовищі [17] показують, що головними шляхами інтенсифікації синтезу газових гідратів є: отримання дрібнішого аерозолю, підтримання температури газу на рівні 0 ºС та підвищення тиску газу. Якщо об'єднати разом вплив наведених факторів, отримаємо рівняння для визначення відносного об'єму синтезованого ГГ

$$\bar{V}_{gg} = \frac{V_{gg}}{V_w} = \frac{\tau^{0,6}\sigma^{0,4869}}{D^{0,941}}\left(728,2P - 1655\right), \qquad (1.1)$$

де V_{gg} – об'єм синтезованого ГГ, м^3; V_w – об'єм води використаної для отримання ГГ, м^3; τ – час, с; σ – газопроникність ГГ, м^2/с; D – розмір крапель, мм; P – тиск газу, МПа.

З урахуванням усіх факторів, згідно з (1.1), для крапель води з середнім діаметром 0,1 мм розпилених у середовищі метану за 1 секунду при тиску 4 МПа можна отримати не менше 0,16 м^3 гідрату метану з кожного м^3 води. Проте для розпилення води необхідно витратити додаткову енергію.

Результати експериментальних досліджень синтезу газових гідратів метану на поверхні крапель води в дослідно-промисловому реакторі об'ємом 0,248 м^3 наведено в [18]. Автори відмічають велику роль у отриманні газових гідратів: розміру крапель води, якості розпилення, форми форсунок,

застосування ПАР. Робочий тиск реактора 5 МПа, а тиск рідини перед форсункою 5-5,2 МПа. Кількісні характеристики процесу гідратоутворення не наведено.

У багатьох роботах визначається час утворення газових гідратів у окремій установці. Наприклад, синтез гідрату метану досліджувався в установці в стаціонарному температурному режимі без використання ПАР, зовнішнього перемішування та інших активаторів [19]. Результати експериментальних даних показали, що максимальна швидкість утворення гідрату метану спостерігається при температурі +1°С і тиску 10 МПа й становить 2,5 години.

У [20] досліджено кінетику гідратоутворення для суміші CH_4+тетрагідрофуран (ТГФ) при різних температурах в стаціонарних умовах. Показано, що при застосуванні ТГФ заповнює великі порожнини клатратної структури, а CH_4 – малі. При невеликих тисках утворюється пухкий газогідрат який гарно пропускає газ, що прискорює процес гідратоутворення. Негативними явищами застосування ТГФ є його токсичність, висока корозійна активність та вартість.

Результати експериментів на дослідній установці наведено в [21]. Синтез газогідрату метану на поверхні льодяних кристалів при температурі -4°С і тиску 4,0 МПа становив 18,3 год. Очевидно, що для промислового застосування це занадто повільний процес.

Отримання газогідрату метану в реакторі з нерухомим щілястим шаром розглянуто в роботі [22]. Відмічається значна інтенсифікація процесу гідратоутворення в щілястих середовищах (пісок, активоване вугілля, спечені порошки металів, цеоліти, силікагелі тощо). Автори дослідили інтенсивність синтезу гідрату CO_2 в шарах активованого піску з розмірами піщинок від 100 до 1400 мкм.

Результати досліджень кінетики гідратоутворення метану у воді з гідрохлофторвуглеводом R141b наведено в [23]. Виявлено утворення бінарного гідрату R141b-CH_4. Результати дослідження фазової рівноваги показали що додавання R141b у рідку воду суттєво знижує тиск

гідратоутворення (0,1-3,8 МПа) та підвищує температуру утворення (287,2-299,5 К).

У роботі [24] запропонована установка для дослідження швидкості гідратоутворення на поверхні β-циклодекстрину. Встановлено, що застосування циклодекстрину дозволяє приблизно втричі збільшити швидкість утворення гідрату метану. Проте процес гідратоутворення триває близько 20 хвилин.

Результати досліджень гідратоутворення метану з водним розчином 1,3-диоксолану (ДИОКС) наведено в роботі [25]. ДИОКС має таку ж розчинність у воді як і ТГФ, проте не такий леткий і токсичний. Авторами досліджувався синтез гідрату метану в реакторі без перемішування при тиску 7,2 МПа і температурі 283,15 К. Експериментальні дані показали, що за 1,5 години в реакцію вступило 90% метану. Також авторами встановлено, що додавання L-триптофану (гідрофобна амінокислота) прискорює синтез гідратів ще на 147%.

Застосування матеріалів на основі графена для прискорення синтезу газових гідратів проаналізовано в роботі [26]. Графенові активатори мають два основних механізма впливу на синтез газових гідратів. Першим є висока теплопровідність, яка дозволяє ефективно відводити теплоти із зони реакції. Другим механізмом є збільшення кількості зародкових наноструктур, на основі яких будуються кристали газових гідратів. Результати експериментів із різними видами графенових матеріалів доводять можливість зменшення часу гідратоутворення на 96% порівняно з чистою водою. Також на 7,6% збільшується газовміст синтетичного газогідрату. Основною проблемою застосування графенових матеріалів є їх погана диспергація у воді.

Аналіз літературних джерел показує, що більшість досліджень зосереджені на підвищенні інтенсивності гідратоутворення в реакторах стаціонарного типу, які мають періодичний режим роботи. Проте, для синтезу газових гідратів у промислових масштабах більше придатні потокові апарати, в яких гідратоутворення триває безперервно. Питання підвищення

ефективності процесу гідратоутворення в потокових апаратах потребує додаткових досліджень.

1.3. Засоби інтенсифікації синтезу газових гідратів

Ґрунтуючись на відомих дослідженнях різних авторів, роботи яких присвячені питанню інтенсифікації синтезу газових гідратів [1-20], можна виділити декілька найбільш характерних засобів впливу на швидкість гідратоутворення.

Термобаричні умови в реакторі. Тиск газу і температура води в реакторі відіграють без сумніву важливу роль у процесі гідратоутворення. Це питання досліджено досить докладно, наслідком чого є Р-Т діаграми для синтезу газогідратів, рис.1.1 [30].

Зазвичай робочою температурою води для синтезу гідрату метану є вода при +5°С. При вищих температурах зростає тиск гідратоутворення. При нижчій температурі складно охолоджувати воду, оскільки в теплообміннику відбувається намерзання льоду на поверхнях.

Тиск в реакторі має бути вищим за рівноважний за даної температури води. Зазвичай його обирають на лінії гідратоутворення при температурі води на 2-3 °С вищим від температури рідини в реакторі. Таким чином, створюється необхідний градієнт тиску для здійснення масообмінних процесів при гідратоутворенні.

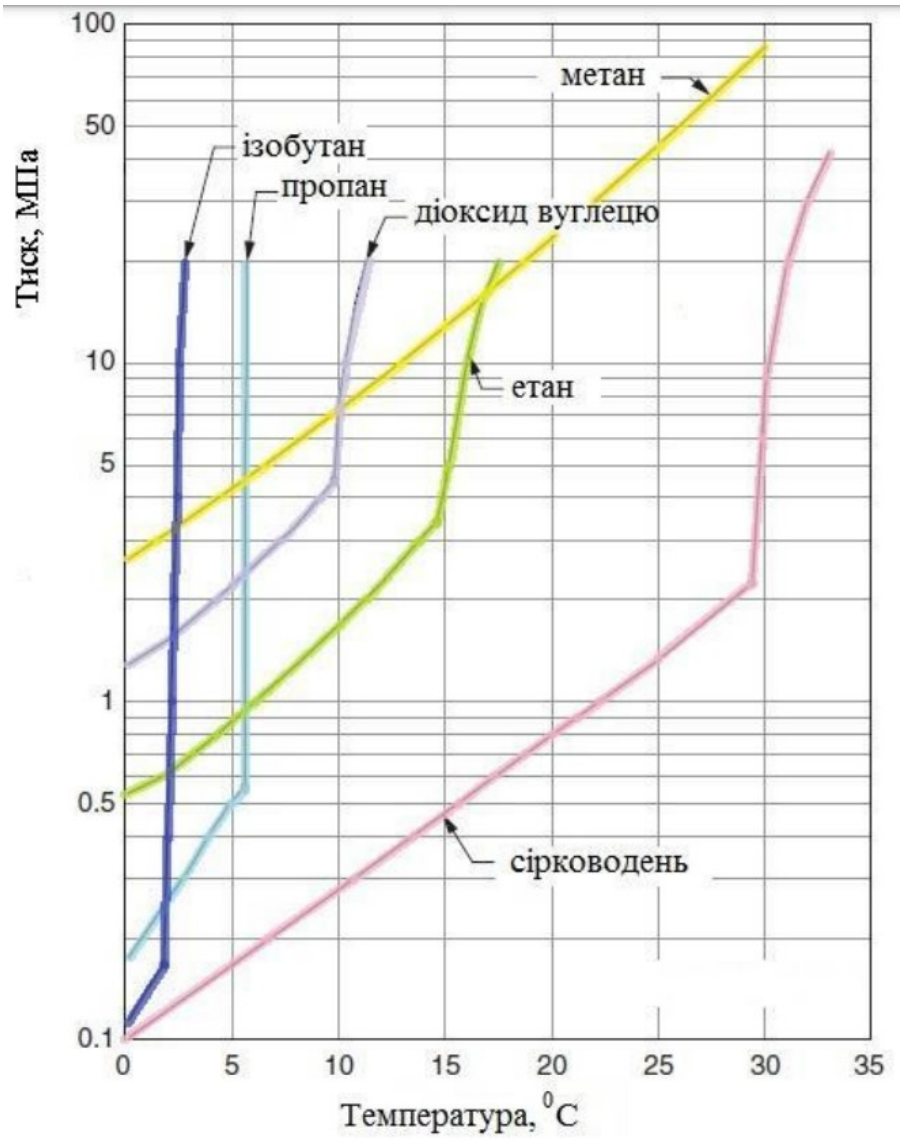


Рисунок 1.1 – Фазова діаграма утворення газогідратів деяких газів

Відведення теплоти із зони реакції. Реакція утворення газогідрату екзотермічна (тобто йде з виділенням теплової енергії) і якщо цю теплоту не відводити відбувається перегрівання реакційної області і синтез гідрату припиняється. Саме тому це досить важливий фактор, який впливає на швидкість синтезу газових гідратів.

У різних реакторах застосовують різні способи відведення теплоти реакції. Так реакторах з великою ємністю застосовується охолодження реакторної води до заданої температури. Зазвичай вода пропускається через зовнішній теплообмінник де охолоджується за допомогою холодильної машини. Є варіанти улаштування охолоджуючих трубопроводів безпосередньо усередині реактора. Ці способи прості в реалізації проте не

дуже ефективні, оскільки теплота відводиться від води, а не безпосередньо від області реакції. Наслідком цього є низька швидкість синтезу газогідратів.

Застосування льоду для гідратоутворення є ще одним способом відведення теплоти. Такий спосіб широко використовується для синтезу ГГ в невеликих реакторах де процес синтезу може відбуватися декілька діб. Основною причиною низької швидкості гідратоутворення є погана дифузія газу крізь шар газогідрату, який вкриває кристал льоду. Покищо для промислового застосування технологія на основі льоду не розроблена.

Охолодження за рахунок ефекту Джоуля-Томпсона, при дроселюванні газу. Застосування цього способу в барботажних установках обмежене переохолодженням газу і обмерзанням форсунок. В інжекційних установках застосовується, проте призводить до обмерзання крапель води, внаслідок чого гідрат отримуємо «мокрий» і потім треба або віджимати воду, або залишати його на тривалий час для завершення процесу.

Найкраще себе показав спосіб випаровування рідкого газу усередині газової бульбашки. Даний метод широко застосовується для отримання гідрату пропану, який можна подати у реактор у скрапленому стані. Проте для метану такий спосіб не підходить через низьку температуру скраплення (Ткр=-82,6°С). В нашій роботі ми будемо пробувати застосувати газ – холодоагент у скрапленому стані для отримання джерела холоду усередині бульбашки.

Збільшення площі тепломасообмінної поверхні. Найменша ефективність гідратоутворення спостерігається на рівній поверхні рідини. Експериментальні дослідження застосування різноманітних мішалок показують інтенсифікацію процесу гідратоутворення у декілька разів. Швидкісні мішалки дають ще кращий ефект за рахунок інжекції газу усередині води, утворення бульбашок і збільшення площі тепломасообмінної поверхні. У цілому як теоретичні, так і експериментальні дослідження гідратоутворення показують, що збільшення площі тепломасообмінної поверхні позитивно впливає на інтенсивність гідратоутворення.

Для збільшення площі тепломасообміну можуть застосовувати різноманітні прийоми: швидкісні мішалки, інжектори для подачі води у воду, інжектори для створення крапель рідини у газовій фазі, барботажні установки та комплексні методи. Заважають цьому процесу сили поверхневого натягу які не дозволяють створити велику кількість мікробульбашок у рідині. Також «шкідливим» явищем є коалесценція- об'єднання маленьких бульбашок у великі, яке спостерігається у рідині. Крім того, проблемою є малий час спливання великих бульбашок, за який утворюється мало гідрату. Саме тому для інтенсифікації гідратоутворення ми плануємо застосувати мікробульбашки діаметр яких менше 100 мкм.

Вижливим питанням створення таких мікробульбашок є зменшення сил поверхневого натягу, яке у барботажних установках досягається додаванням у воду сурфактантів різного виду, які повинні працювати в умовах низьких температур рідини. Як правило склад сурфактантів наступний: 5-15% аніонні поверхнево-активні речовини, менше 5% неіонні поверхнево-активна речовина, метілізотіазолінон, феноксіетанол, аромат, гераніол, лімонен. Загальна концентрація у воді складає приблизно 0,1%. Їх застосування також дозволяє зменшити вплив коалесценції та збільшити час існування мікробульбашок.

Бінарні газові суміші. Останнім часом зявилося багато робіт присвячених застосуванню бінарних газових сумішей різного складу для інтенсифікації гідратоутворення. Зазвичай така суміш складається з двох гідратоутворюючих газів, молекули яких мають різні розміри. Як правило дія таких сумішей грунтується на зайнятті газами якнайбільшої частини стільників ГГ структури. Гази з меншими молекулами заповнюють менші стільники, а гази що мають більші молекули – більші. Відомо, що чим повнішим є заповнення стільників , тим стійкішою є ГГ структура. Такі суміші зараз активно досліджуються в лабораторіях Китаю та Японії.

Інші способи. Також в літературних джерелах іноді зустрічаються згадування про інші методи інтенсифікації гідратоутворення. Прикладом таких методів є застосування магнітної обробки області гідратоутворення,

описане у відомих роботах. Перевірка нами застосування магнітів не виявила якоїсь суттевої різниці у швидкості гідратоутворення.

Ще одним методом є застосування металевих пластин (напр. мідних) на яких дещо швидше утворюється газогідрат. Дійсно, за рахунок високої теплопровідності на таких поверхнях інтенсивно відводиться тепло з області реакції, що і призводить до позитивного ефекту. Проте потім потрібно якось видаляти утворений гідрат з таких поверхонь, а тримається він там досить гарно.

Аналіз відомих способів інтенсифікації синезу ГГ показує необхідність дослідження використання газових сумішей, які складаюься з гідратоутворюючого газу та газу-холодоагенту, який буде перебувати усередині мікробульбашки у скрапленому вигляді та поступово випаровуватиметься поглинаючи тепло екзотермічної реакції синтезу ГГ.

1.4. Мета і завдання дослідження

Метою дослідження є підвищення ефективності промислового синтезу газогідратів шляхом застосування бінарних газових сумішей, один з компонетів не є гідратоутворюючим газом, а відіграє роль холодоагента.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати декілька завдань:

- визначити склад газової суміші;
- розробити математичну модель гідродинамічних процесів в газовій бульбашці та оптимізувати концентрацію газової суміші;
- розробити експериментальну установку для синтезу газових гідратів з газових сумішей відомого складу;
- провести серію експериментальних досліджень для визначення ефективності гідратоутворення при застосуванні газових сумішей різної концентрації компонентів;
- провести аналіз результатів натурних експериментів за допомогою методів математичної статистики та порівняти з теоретичними дослідженнями.

2 ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ СИНТЕЗУ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ ІЗ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ

2.1. Визначення складу газової суміші

Для отримання джерела холоду всередині кожної бульбашки газ-холодоагент повинен попасти в бульшку у скрапленому стані. Тоді усередині бульбашки буде постійне джерело холоду допоки газ-холодоагент не випарується. Для визначення можливого складу газових сумішей термобаричні умови синтезу газових гідратів та ліній кипіння різних газів нанесено на діаграму, рис. 2.1.

Аналізуючи рис. 2.1. можемо відмітити що для синтезу гідрату метану у якості холодоагенту підходять два гази: R1150 (етен або етилен, C_2H_4) та R744 (діоксид вуглецю, CO_2). Але діоксид вуглецю сам є гідратоутворюючим газом, тому залишається лише етилен. Термобаричні умови гідратоутворення лежать в межах тиску 4-4,5 МПа та температури 273-279 К. Перш ніж створювати установку для такого високого тиску варто перевірити застосування схожої газової суміші в області менших тисків.

Для моделювання цього процесу на пропані (R290) можна застосувати наступні гази: R717 (аміак, NH_3), R401B (суміш газів), R401A (суміш газів), R406A (суміш газів), R401C (суміш газів), R12 (дифтордихлорметан, Cl_2F_2C), R134A (тетрафторетан, CH_2FCF_3), R152A (дифторетан, $C_2H_4F_2$).

Оскільки будуть застосовуватися лише бінарні суміші газів то усі холодоагенти на основі газових сумішей (R401B, R401A, R406A, R401C) нам не підійдуть. Аміак (R717) має неприємний запах, дуже гарно розчиняється у воді та має малу різницю тисків між рідким пропаном та аміаком, яка складає лише приблизно 0,02 МПа, що може ускладнити процес регулювання термобаричних умов. Тому він також не підходить. Лінія кипіння дифторетану (R152A) проходить дуже «низько», що створює малу зміну тиску для гідратоутворення. Тому його теж не застосовуємо.

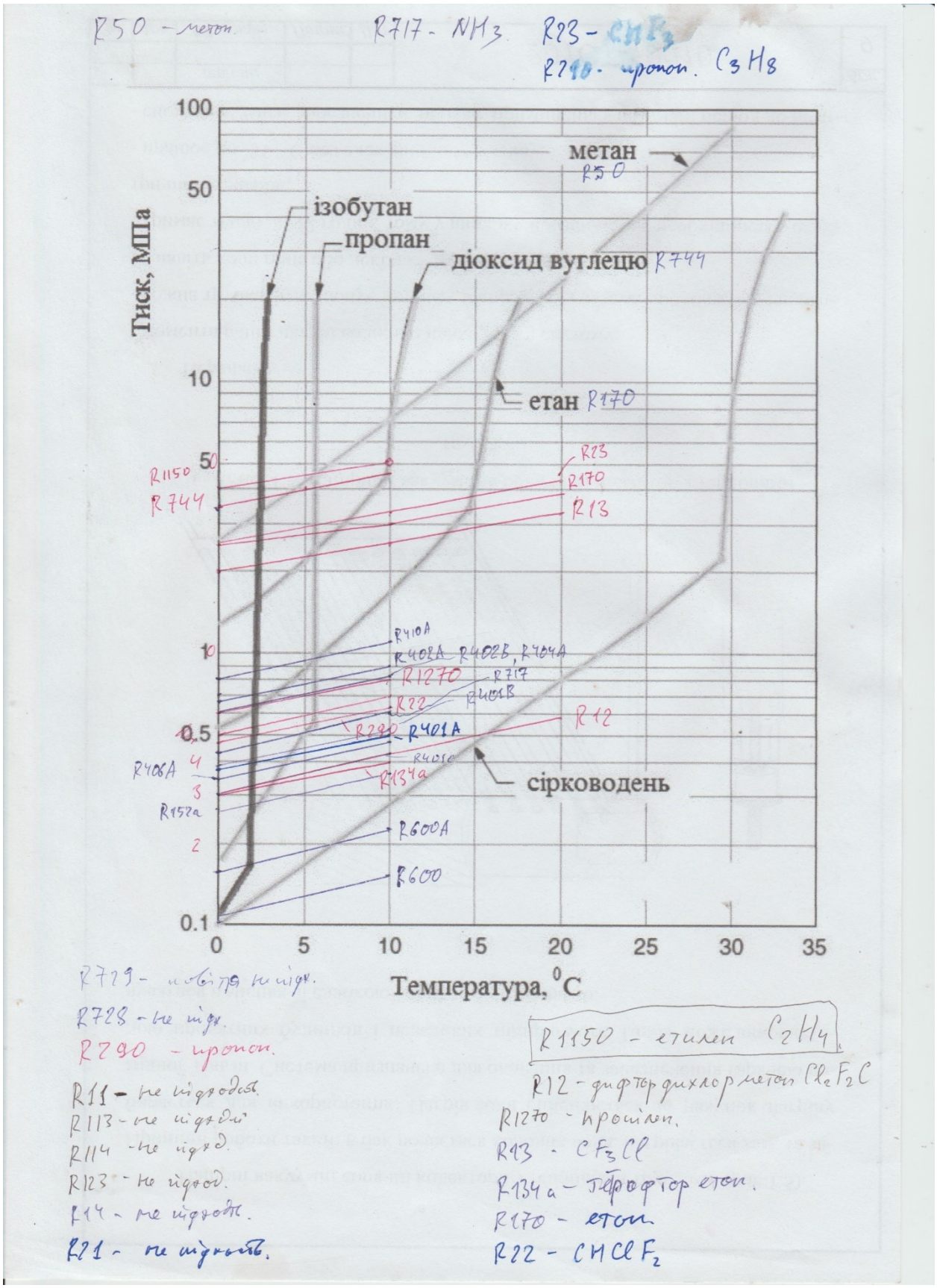


Рисунок 2.1 – Термобаричні умови гідратоутворення та кипіння для різних газів

Залишаються R12 та R134A, які підходять по термобаричним умовам. Аналіз відмінностей R12 та R134A показує, що тетрафторетан не вибухонебезпечний, не горючий, не впливає на озоновий шар, не токсичний, не викликає корозії більшості металів(окрім цинку), хімічно стабільний. R134A широко застосовується у більшості країн Світу для заправки кондиціонерів, осушувачів повітря, в машинах для виготовлення морозива, для заправки балонів з медичними аерозолями, Тому для подальших експериментів обрано тетрафторетан, а саме R134A. У цьому випадку термобаричні умови гідратоутворення будуть знаходитися в межах тиску 0,2-0,33 МПа і температури 273-275 К.

Діаграму P-I для тетрафторетану зображено на рис. 2.2., для пропану – на рис. 2.3.

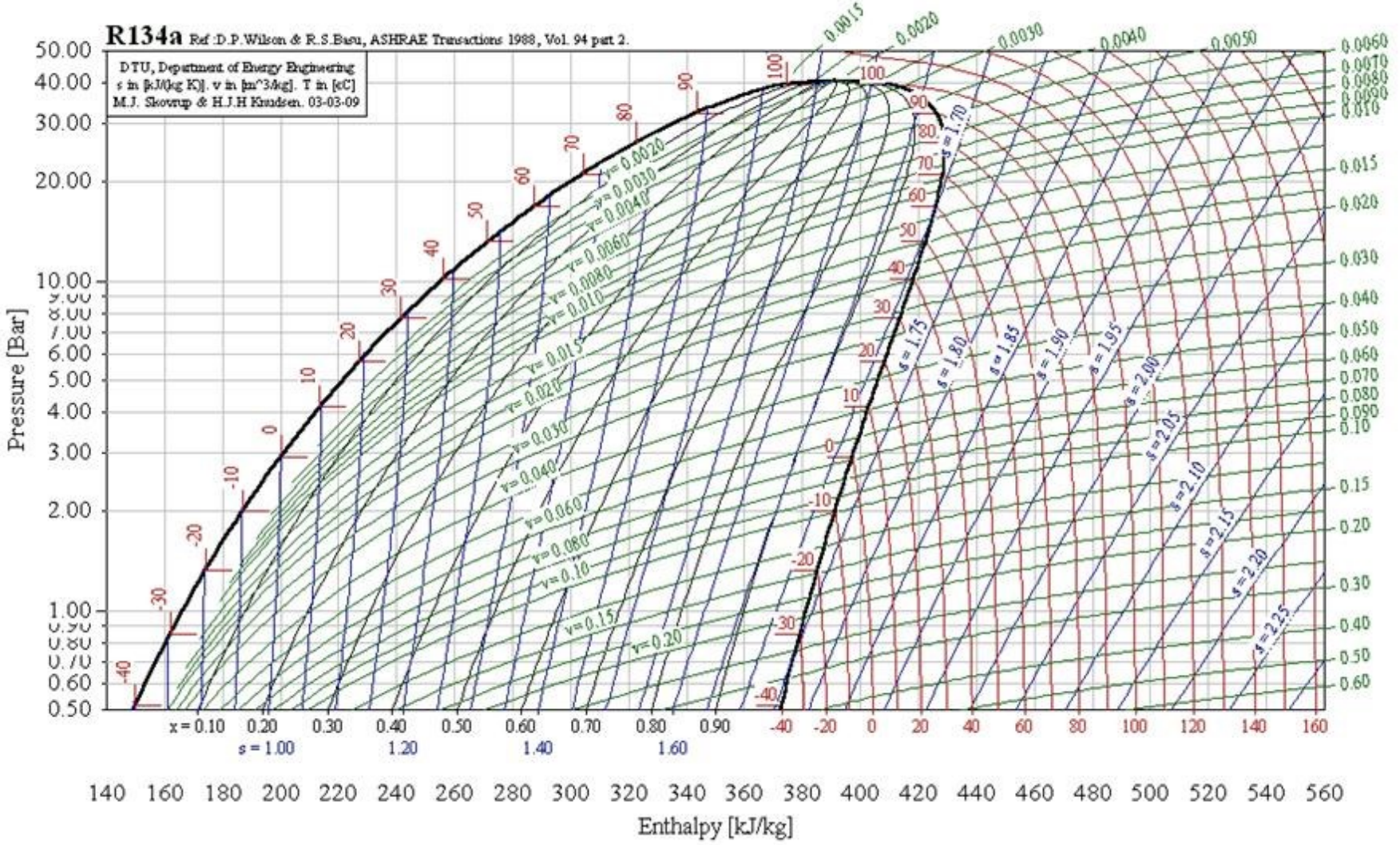


Рис. 2.2 – Діаграма холодоагента R134A (тетрафторетан)

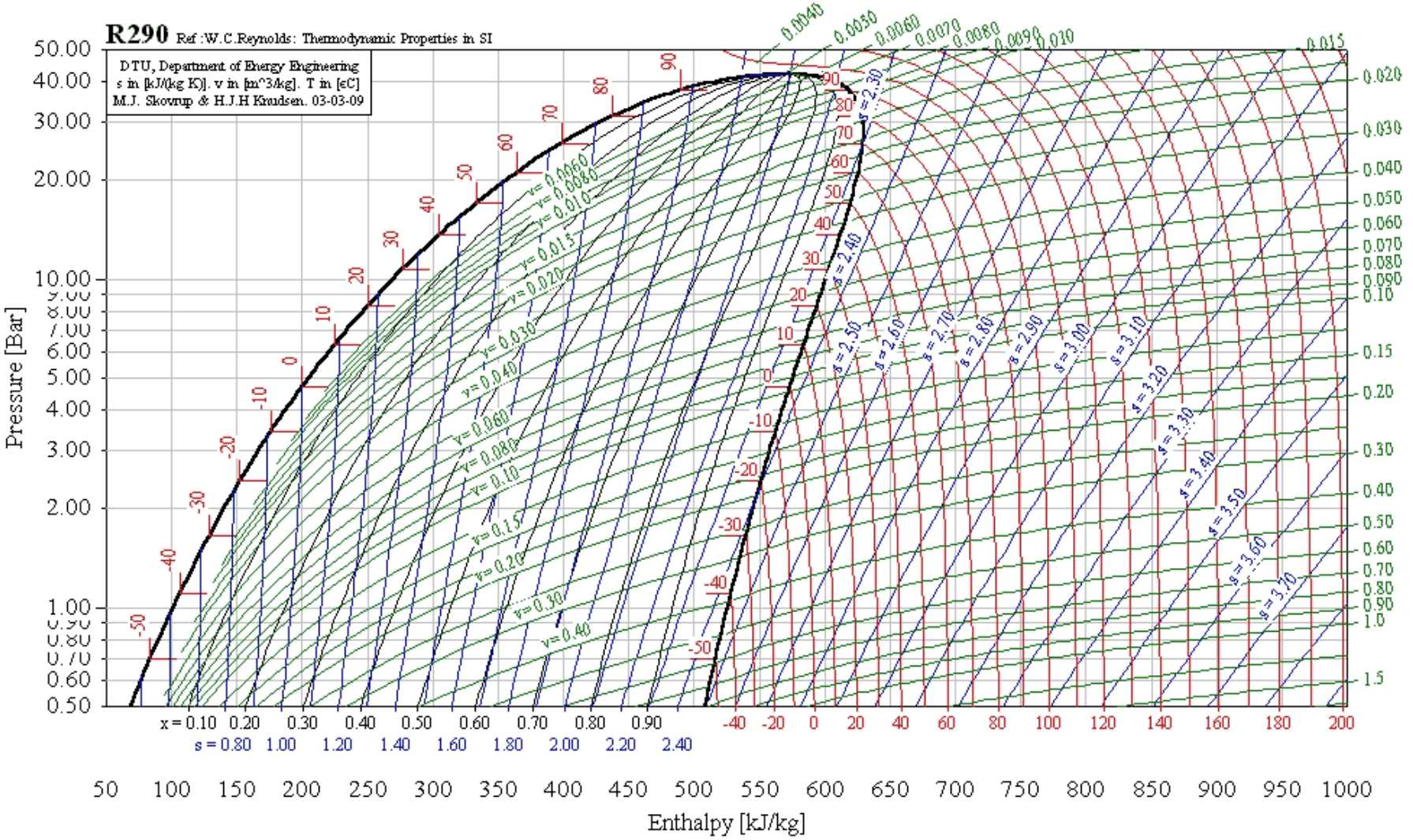


Рис. 2.3 – Діаграма холодоагента R290 (пропан)

2.2. Математична модель гідродинамічних процесів в насадці

Для дослідження теплообмінних та гідродинамічних процесів в насадці потрібно застосувати математичну модель теплового та гідравлічного режиму руху газу. Особливістю цих процесів є охолодження газу з можливістю часткової конденсації парів кожного компонента газової суміші. Оскільки частка сконденсованого газу порівняно невелика, можна вважати його рівномірно розподіленим в газовому потоці.

Визначення втрат тиску на насадці.

Загальні втрати тиску на коротких безсоплових насадках можна визначити як суму окремих складових, Па

$$\Delta P_{\Sigma} = \Delta P_1 + \Delta P_l + \Delta P_2, \qquad (2.2)$$

де ΔP_1 – втрати тиску на різке звуження потоку, Па; ΔP_l – втрати тиску по довжині патрубка, Па; ΔP_2 – втрати тиску на вихід газу у зовнішнє середовище, Па.

Втрати тиску на раптовому звуженні потоку знаходимо за формулою, Па

$$\Delta P_1 = 0{,}5\left(1 - \frac{d_B^4}{d_0^4}\right)\frac{V_1^2}{2}\rho_1 \qquad (2.3)$$

де d_0 – внутрішній діаметр кріплення патрубка, мм; d_B – внутрішній діаметр сталевого патрубка, мм; V_1 – швидкість руху газу в патрубку, м/с. Діаметр $d_0 = 2{,}5$ мм. Максимальний внутрішній діаметр $d_B = 0{,}51$ мм. Отже, мінімальне значення величини в дужках формули 3 становить 0,96, а при зменшенні d_1 наближається до 1. Якщо прийняти що вона прямує до 1, формула 1.3 набуває вигляду

$$\Delta P_1 = 0,25 V_1^2 \rho_1 . \quad (2.4)$$

При виході з насадки маємо гідравлічний опір, такий як, раптове розширення для якого втрати тиску можна знайти за формулою

$$\Delta P_2 = 0,55 V_2^2 \rho_2 . \quad (2.5)$$

Також в насадці є ділянки руху газу у **прямолінійному відрізку трубопроводу**. Зважаючи на великі втрати тиску вздовж прямолінійної ділянки густина газу, а отже і його швидкість можуть суттєво змінюватися. Тому втрати тиску на такій ділянці варто визначити шляхом інтегрування рівняння Дарсі, яке записане в диференційній формі

$$dP_x = -\lambda_x \frac{dx}{d_B} \frac{V_x^2}{2} \rho_x , \quad (2.6)$$

де P – тиск, Па; λ – коефіцієнт тертя; ρ – густина газу, кг/м^3; V – швидкість газу, м/с.

В рівнянні (1.6) коефіцієнт тертя можна визначити за формулою Альтшуля

$$\lambda_x = 0,11 \left(\frac{k_e}{d_B} + \frac{68}{\mathrm{Re}_x} \right)^{0,25} , \quad (2.7)$$

де k_e/d_B=0,005; Re – критерій Рейнольдса.

Критерій Рейнольдса

$$\mathrm{Re} = \frac{V_x d_B}{\nu_g} , \quad (2.8)$$

де ν_g – кінематична в'язкість газів, м^2/с. Кінематична в'язкість газів: пропану 0,53·10^{-6} м^2/с; тетрафторетану $\nu=\mu/\rho$=11,02/14,41*10^{-6}=0,76·10^{-6} м^2/с. Швидкість газу визначають за формулою

$$V_1 = \frac{4G_g}{\rho_g \pi d_B^2}, \tag{2.9}$$

де G_g – масові витрати суміші газів, кг/с; ρ_g – густина суміші газів, кг/м^3. Масові витрати суміші газів можна визначити з результатів вимірювань об'ємних витрат по лічильнику, за допомогою формули, кг/с

$$G_g = L_l \cdot \rho_l \tag{2.10}$$

L_l – об'ємні витрати суміші газів по лічильнику, м^3/с; ρ_l – густина суміші при термобаричних умовах вимірювання в лічильнику, кг/м^3.

Густину газової суміші пропану та тетрафторетану можна визначити за формулою

$$\rho_g = \frac{P}{RT}\left(X_p \frac{\mu_p}{Z_p} + \left(1 - X_p\right)\frac{\mu_B}{Z_B} \right), \tag{2.11}$$

де μ – молярна маса, кг/моль; P – тиск, Па; R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К); T – абсолютна температура, К; Z – коефіцієнт стисливості, відповідно для пропану ($_P$) та тетрафторетану ($_B$). Молярна маса пропану μ_P=44,1 гр/моль, тетрафторетану – μ_B=102,03 гр/моль.

Коефіцієнт стисливості кожного газу визначається за формулою

$$Z = \frac{V_M}{V_M - b} - \frac{1}{3\left(\sqrt[3]{2}-1\right)^2}\frac{b}{V+b}F_{(\omega,T_r)}, \tag{2.12}$$

де V_M – мольний об'єм газу, м^3/моль; b – емпірична константа з рівняння (1.13); $F_{(\omega,T_r)}$ – модифікуюча функція. Емпіричну константу розраховують з рівняння

$$b = \frac{\sqrt[3]{2}-1}{3}\frac{RT_k}{P_k}, \qquad (2.13)$$

де T_k – критична температура газу, К; P_k – критичний тиск газу, Па. Наприклад, для пропану критичні параметри T_K=96,63 ºС, P_K=4,3 МПа, для тетрафторетану –T_K=101,5 ºС, P_K=4,06 МПа.

Модифікуюча функція залежить від фактора ацентричності (ω) та приведеної температури T_r. Для систем легких вуглеводнів при визначенні параметрів рівноваги рідина-пар, найточнішою є модифікація Г. Соаве:

$$F_{(w,T_r)} = \frac{1}{T_r}\left[1+\left(0,48+1,574\omega-0,176\omega^2\right)\left(1-T_r^{0,5}\right)\right]^2 . \qquad (2.14)$$

Для пропану та тетрафторетану фактор ацентричності приведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Фактор ацентричності для окремих газів

Газ	**Фактор ацентричності (ω)**
Пропан	0,152
Тетрафторетан	0,201

Приведена температура визначається за формулою

$$T_r = \frac{T}{T_k} . \qquad (2.15)$$

З урахуванням фактора ацентричності модифікуюча функція для пропану

$$F_{(P)} = \frac{369,8}{T}\left[1+0,715\left(1-\frac{T^{0,5}}{19,23}\right)\right]^2 . \qquad (2.16)$$

Аналогічно знаходимо модифікуючу функцію для тетрафторетану

$$F_{(B)} = \frac{425,1}{T}\left[1+0,789\left(1-\frac{T^{0,5}}{20,62}\right)\right]^2 . \qquad (2.17)$$

Визначення коефіцієнтів стисливості потребує застосування ітераційного підходу до розрахунків.

Зважаючи на теплообмін трубки з навколишнім середовищем до складу тепломасообмінних процесів усередині трубки можна включити наступні:

- охолодження газу внаслідок зменшення тиску;

- зміну температури внаслідок теплообміну з навколишнім середовищем через стінку трубки;

- конденсацію чи випаровування компонентів газової суміші у придатних для цього умовах.

Тепловий режим газової суміші, яка рухається в трубці вздовж вісі x в стаціонарних умовах описується першим законом термодинаміки $dU_x = dQ_x - dA_x$. Звідки, після розкриття складових, одержимо систему рівнянь

$$\begin{aligned}
dA_x &= -\frac{G_g}{\rho_x k} dP_{g(x)} \\
dQ_x &= K_x \cdot dx \cdot \left(T_W - T_{g(x)}\right) \\
dU_x &= c_g \cdot G_g \cdot dT_{g(x)} - r_p V_x \frac{dm_p}{dx} - r_b V_x \frac{dm_b}{dx}, \qquad (2.18) \\
K_x &= \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{1(x)} d_B} + \frac{1}{2\lambda_{CT}} \ln\left(\frac{d_z}{d_B}\right) + \frac{1}{\alpha_2 d_z}}
\end{aligned}$$

де c_g – масова теплоємність газової суміші, Дж/(кг·°С);

d_B – внутрішній діаметр трубки, м;

ρ_x – густина суміші газів в перерізі Х, кг/м^3;

T_g – температура газової суміші, °С;

T_w – температура води в реакторі, °С;

G_g – масові витрати газової суміші, кг/с;

r_p – теплота конденсації пропану, Дж/кг;

r_b – теплота конденсації тетрафторетану, Дж/кг;

m_p – маса рідкого пропану, кг;

m_b – маса рідкого тетрафторетану, кг;

$\alpha_{1(x)}$ – коефіцієнт теплообміну біля внутрішньої поверхні трубки в перерізі х, Вт/(м^2·К);

α_2 – коефіцієнт теплообміну біля зовнішньої поверхні трубки, Вт/(м^2·К);

d_z – зовнішній діаметр трубки, м.

У разі турбулентного руху (в дослідах Re>10000) перенесення теплоти між газом і стінкою трубки здійснюється в основному за рахунок конвекції. Для турбулентного руху коефіцієнт теплообміну біля внутрішньої поверхні трубки теплообмінника можна визначити за формулою, Вт/(м^2·К)

$$\alpha_{1(x)} = 0{,}021\frac{\lambda_g}{d_B}\mathrm{Re}_{(x)}^{0,8}\,\mathrm{Pr}_g^{0,43}, \qquad (2.19)$$

де λ_g– коефіцієнт теплопровідності газової суміші, Вт/(м·°С); $\mathrm{Re}_{(x)}$ – критерій Рейнольдса в перерізі х; Pr_g – критерій Прандтля для газової суміші.

Для визначення теплообміну на поверхні трубки застосовано залежність

$$\alpha_2 = C\frac{\lambda_w}{d_z}\left(Gr\,\mathrm{Pr}_w\right)^n, \qquad (2.20)$$

де С, n – емпіричні коефіцієнти;

λ_w – коефіцієнт теплопровідності теплоносія, Вт/(м·°С);

Gr – критерій Грасгофа;

Pr_w – критерій Прандтля для води.

Коефіцієнти С та n в рівнянні (2.20) визначають залежно від режиму руху рідини, табл.2.2.

Таблиця 2.2

Gr·Pr	C	n
<500	1,18	0,125
500….20000000	0,54	0,25
>20000000	0,135	0,33

Критерій Грасгофа знаходимо за відомою формулою

$$Gr = \frac{g\beta l^3 (T_W - T_{CT})}{\nu^2}, \qquad (2.21)$$

де g – прискорення вільного падіння, $м^2/с$;

β – коефіцієнт об'ємного розширення води, $°C^{-1}$;

l (d_z) – характерний розмір, м;

T_W – температура води, °С;

T_{CT} – температура стінки, °С;

ν – коефіцієнт в'язкості рідини, $м^2/с$.

Товщина трубки й матеріал, з якого її виготовлено дозволяють розрахувати опір теплопередачі. Наприклад, нержавіюча сталь має досить низький коефіцієнт теплопровідності λ_{CT}=15 Вт/(м·К).

Маса конденсованого пропану та тетрафторетану визначається лише в термобаричних умовах, при яких парціальний тиск відповідного компоненту газової суміші більший за тиск насиченої пари при даній температурі:

$P_B > P^s_{B(T)} \Rightarrow dm_B > 0$ – конденсація тетрафторетану;

$P_P > P^s_{P(T)} \Rightarrow dm_P > 0$ – конденсація пропану.

Якщо парціальний тиск відповідного газу нижчий за тиск його насиченої пари при даній температурі та у разі наявності сконденсованого газу відбувається його випаровування:

$\left(P_B < P^s_{B(T)}\right) \wedge \left(m_B > 0\right) \Rightarrow \left(dm_B < 0\right)$ – випаровування конденсату тетрафторетану;

$\left(P_P < P^s_{P(T)}\right) \wedge \left(m_P > 0\right) \Rightarrow \left(dm_p < 0\right)$ – випаровування конденсату пропану.

Тиск насичення тетрафторетану залежно від температури можна апроксимувати залежністю, Па

$$P_n = 11.713\ell^{0.0369\,T_n} \qquad (2.22)$$

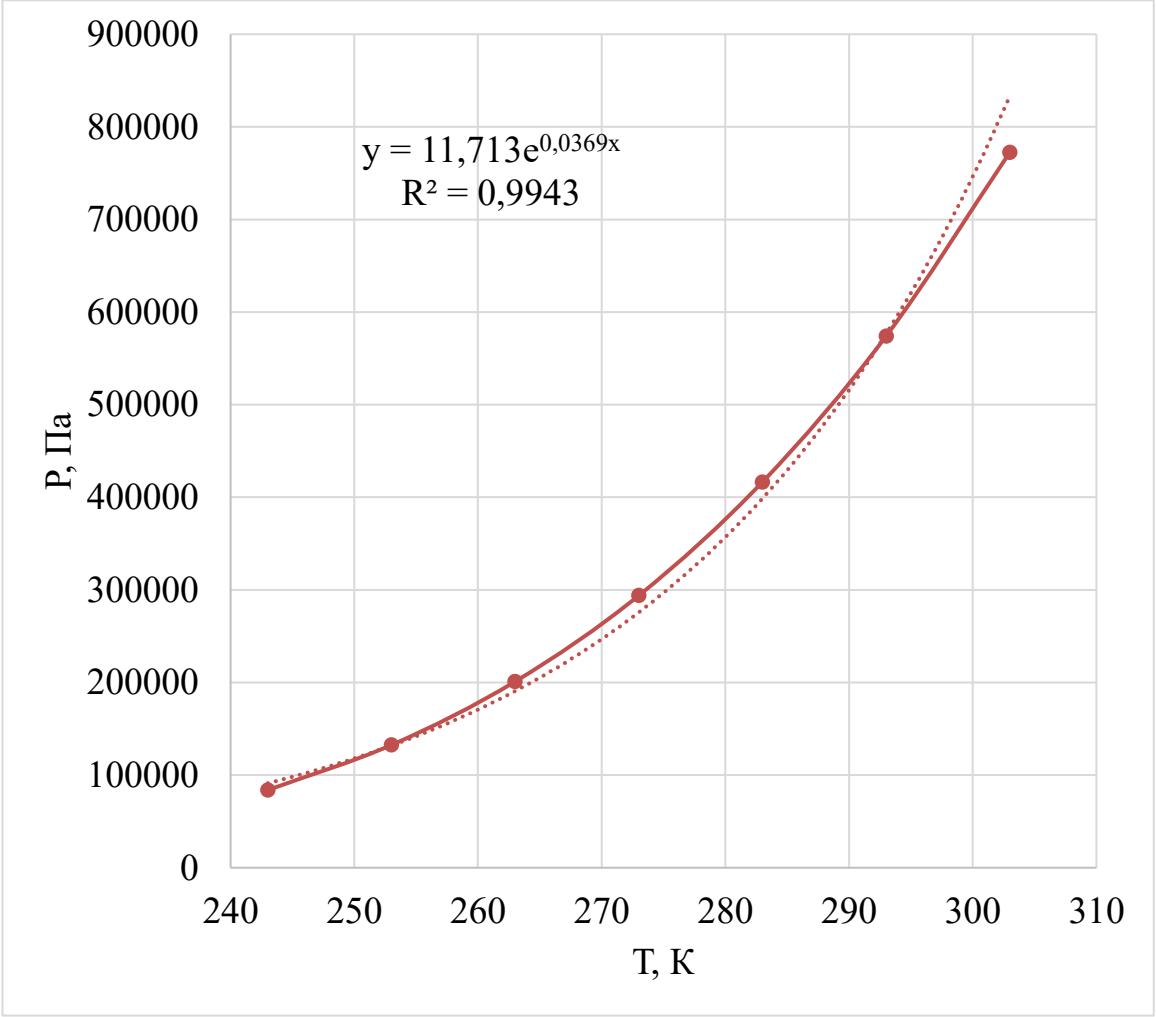


Рис. 2.4 – Апроксимація тиску насичення R134a

2.3. Результати розрахунків газових сумішей різної концентрації

За рівняннями 2-22 математичної моделі створено комп'ютерну програму (додаток Б). В результаті попередніх експериментальних досліджень отримані вихідні дані для розрахунку (табл.3.). Результати розрахунку наведено в табл. 2.4.

Таблиця 2.3 – Результати вимірювань (фрагмент)

Дата	tg, °C	tr, °C	to, °C	$Pг^{max}$, бар	Рг, бар	$P_{реак}$, бар	Ø внутр, мм	Lg, л/с	Gg, кг/с	Тип насадки
19.09	13	0	14	3,0	1,7	1,2	0,31	0,0170	$3,8 \cdot 10^{-5}$	отвір
07.10	15	0	16	4,6	3,46	3,1	0,535	0,118	$24,4 \cdot 10^{-5}$	отвір

Таблиця 2.4 – Результати розрахунку (фрагмент)

Дата	Хр1, %	Хр2, %	Gк/Gg, %	ΔР, бар	tg, °C	Vg, м/с	Еп, %	Примітки
19.09	44,1	47,6	3,3	0,5	7,0	88,34	6,6	Конд. бутану в реакторі
07.10	67,9	70,2	2,5	0,36	4,03	128,65	8,3	Конд. бутану в реакторі і в звуженні
09.08	54,5	75,0	7,7	1,0	5,8	152,6	5,8	Конд. бутану в трубці, соплі, реакторі

Отримані результати показують, що при певних термобаричних умовах може відбуватися конденсація одного компоненту газової суміші з утворенням аерозолю. Таким чином, отримано попереднє підтвердження гіпотези про можливість застосування газу-холодоагенту у форматі аерозолю для інтенсифікації гідратоутворення. Проте ці дані отримано на основі експериментів із пропан-бутановою газовою сумішшю.

Наступним етапом стало дослідження суміші пропан-тетрафторетан. Попередня обробка результатів цифрового моделювання тепломасообмінних процесів показана на рис.2.5.

						Конентрація пропану на виході			
% R134a	Конденса	Витрати с	%	Швидкісті	температ	%			
3,2	0	0,1412	0	116,1	-0,5	96,8			
7,4	0	0,1482	0	117,8	-1,4	92,6			
15,8	0	0,1622	0	121	-3,3	84,2			
24,2	0	0,1759	0	123,8	-5,4	75,8			
32,5	0	0,1896	0	126,3	-7,6	67,5			
40,7	0,0042	0,2031	2,1	129,5	-10,1	61,3			
49	0,00468	0,2166	2,2	134,4	-12,9	53,5			
57,2	0,02486	0,23	10,8	136,4	-15,7	58			
65,3	0,03077	0,24348	12,6	143,3	-18,6	56,7			
73,5	0,03894	0,25698	15,2	152,3	-20,3	61,2			
81,7	0,04909	0,27054	18,1	163,8	-24,4	64			
89,9	0,06379	0,2842	22,4	178,4	-34,5	64,3			

Рис. 2.5 – Попередня обробка результатів у програмі EXCEL

Аналіз отриманих результатів показує, що витрати газу через насадку суттєво впливають на тепломасообмінні процеси газо-конденсатній фазі. Так, при витратах 0,13 гр/с процес конденсації тетрафторетану починається при концентрації 49%, при 0,14 гр/с – 41%, а при 0,17 – 40%. Проте, значна кількість сконденсованого газу-холодоагенту утворюється при його початкових концентраціях відповідно – 66%, 57% та 49%.

При витратах газової суміші 0,14 г/с і початковій концентрації R134a на рівні 41% починається процес конденсації газу-холодоагенту з газової суміші. Швидкість газу на виході з насадки при цьому становить близько 130 м/с, а температура -10 °С. При такій температурі насадка може швидко обмерзнути. Збільшення початкової концентрації холодоагенту до 90% дозволяє сконденсувати 22,4% газової суміші по масі, причому конденсат буде складатися виключно з холодоагенту. У газовій фазі двохфазної суміші на виході з насадки переважає пропан (2/3).

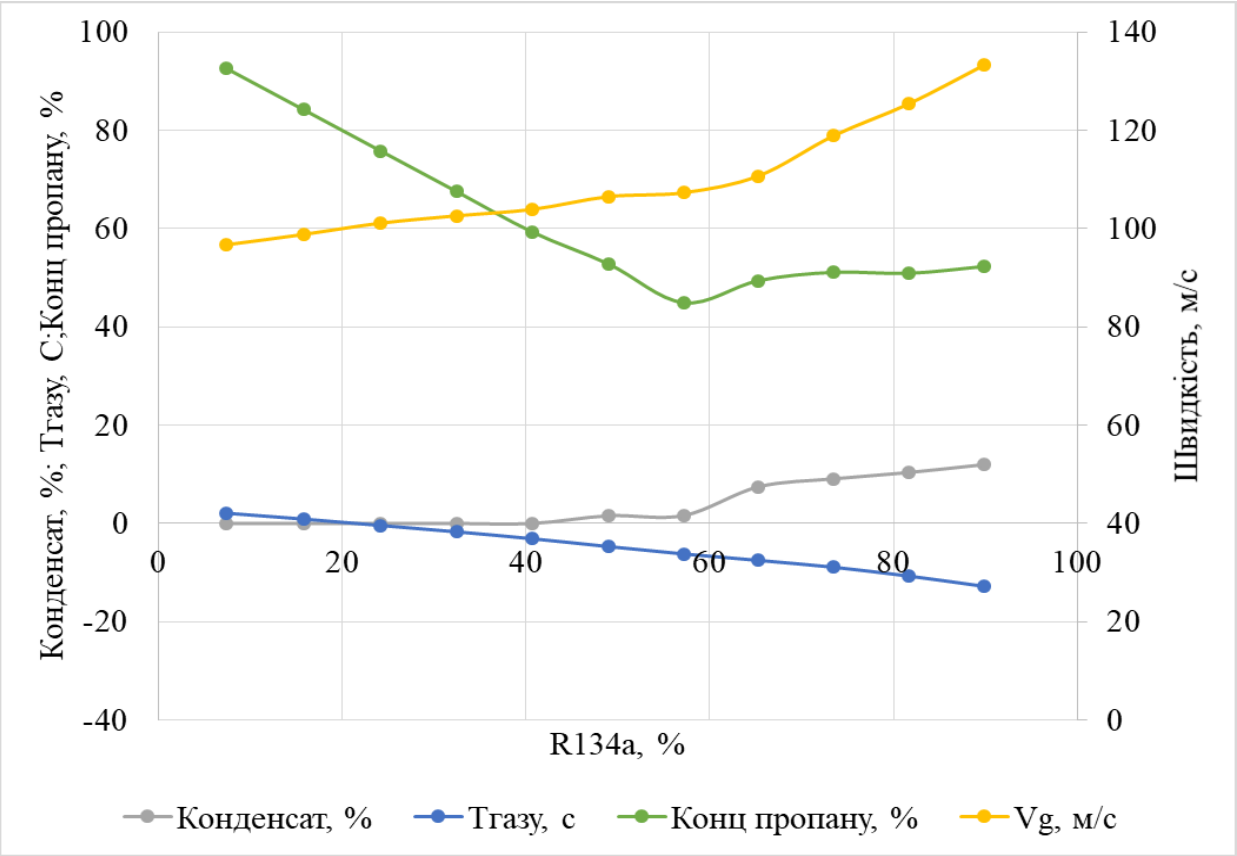


Рис. 2.6 – Графічне представлення результатів моделювання (початкові витрати газової суміші 0,13 гр/с)

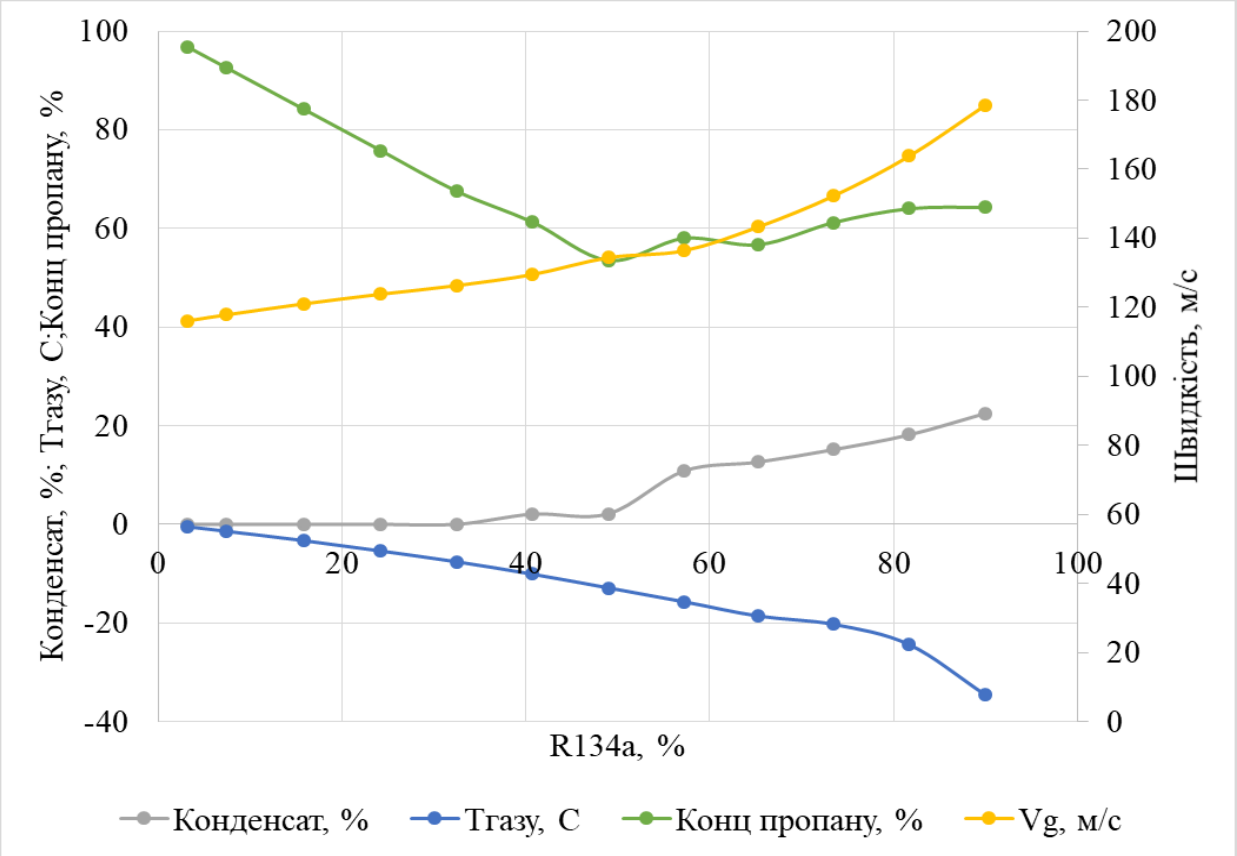


Рис. 2.7 – Графічне представлення результатів моделювання (Початкові витрати газової суміші 0,14 гр/с)

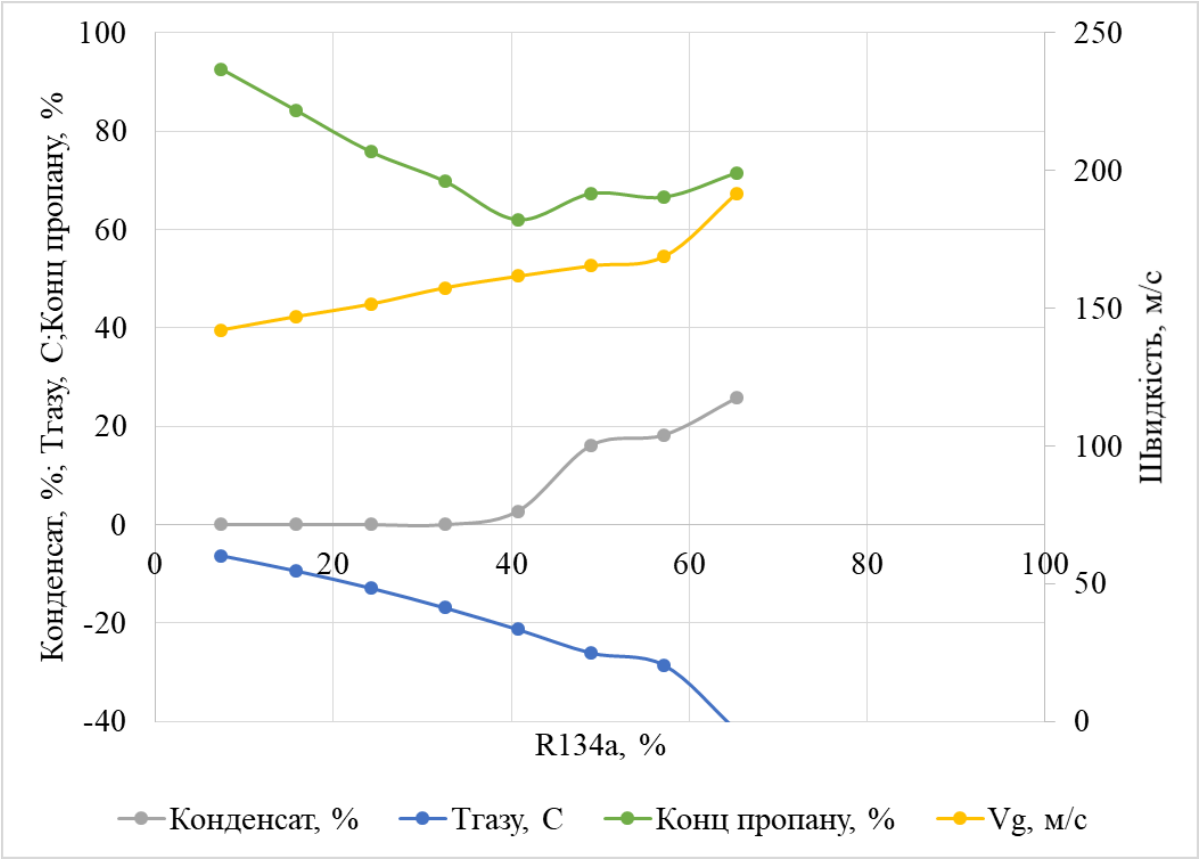


Рис. 2.8 – Графічне представлення результатів моделювання (початкові витрати газової суміші 0,17 гр/с)

Загалом, є можливість отримання двохфазної суміші (газ-гідратоутворювач, газ-холодоагент, конденсат газу-холодагенту) для гідратоутворення, проте температура цієї суміші получається досить низькою (-10…-34,5 °С). Тому, при плануванні експериментальних досліджень варто врахувати наступні умови (обмеження):

Початкова концентрація тетрафторетану має бути більше 50%;

Швидкість газової суміші на виході з насадки 120-180 м/с;

Можливе інтенсивне обмерзання насадки, тому температуру води тримати вище +2 °С.

Витрати газової суміші варто тримати на максимальному рівні.

3 ЕКСПЕРИМЕНТИ З СИНТЕЗУ ГАЗОГІДРАТУ ПРОПАНУ

Для виконання експериментальних досліджень із синтезу гідрату пропану з газових сумішей різної концентрації потрібно було розробити експериментальну установку.

3.1. Розробка установки для синтезу газових гідратів

Інтенсифікація синтезу газових гідратів є основою майбутніх технологій акумулювання холоду, акумулювання газу у безпечних умовах, транспортування газу, тощо. Одним із перспективних способів отримання газових гідратів є барботажний.

Відомо, що рідкий газ різко інтенсифікує процес гідратоутворення. Причиною цього явища є інтенсивний відбір теплоти саме поблизу місця гідратоутворення. Усі інші схеми відбору теплоти (охолодження рідини, охолодження газу, інтенсифікація перемішування, зменшення розміру бульбашок, тощо) – малоефективні з причини того, що відбір теплоти здійснюється короткочасно, або з малою інтенсивністю або не у місці гідратоутворення. Через це промисловий синтез газових гідратів до цих пір не налагоджено.

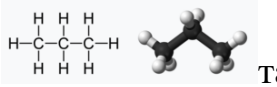
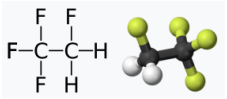
Саме тому я під керівництвом проф. Кутного Б.А. проводив збірку нової установки для синтезу газових гідратів з суміші газів: пропану  та тетрафторетану $CF_3—CFH_2$  .

Схема установки для отримання газової суміші пропану та тетрафторетану показана на рис 3.1. Основним завданням експериментальної установки є створення газової суміші різної, але відомої концентрації з пропану та тетрафторетану. Вимірювання витрат газів в реальному режимі часу планується здійснювати за допомогою U- подібних дифманометрів. Крім того, газова суміш повинна мати достатній тиск для синтезу гідрату пропану в реакторі.

Установка складається з двох балонів зі скрапленими газами, двох витратомірів на основі дифманометрів високого тиску, засобів регулювання витрат, двох манометрів для вимірювання тиску середовища, камери змішування з прозорим вікном, прозорого реактора, манометрів тиску газу до реактора та всередині реактора, датчика температури рідини в реакторі, об'ємного витратоміра газу атмосферного тиску барабанного типу.

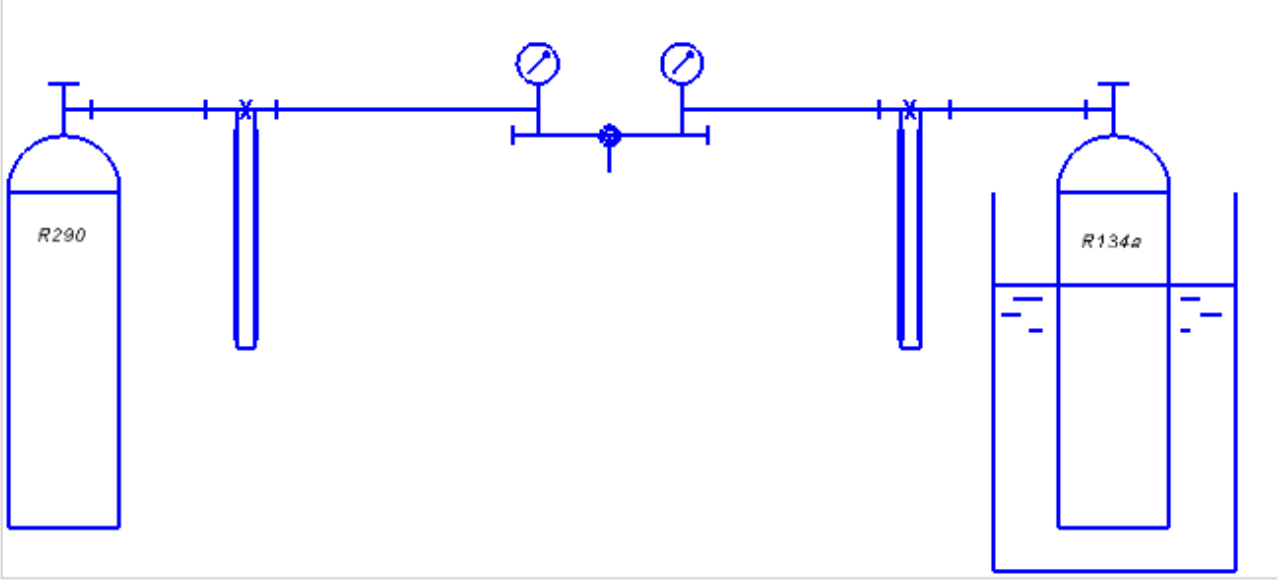


Рис. 3.1 – Схема установки для отримання газової суміші пропану та тетрафторетану

У процесі збірки установки для вимірювання витрат газу були створені 2 дифманометра, рис.3.2. Для витримування високого тиску вони виготовлені шляхом пайки з мідних трубок та для зручності приєднання до стандартних «холодильних» шлангів обладнані різьбовими патрубками на ¼ дюйма. Для візуалізації показів застосовано товстостінні скляні трубки на робочий тиск 1,6 МПа. У якості робочої рідини використана вода. Потрібна герметичність установки досягнута шляхом затягування подвійних хомутів на дюрітових резинових трубках.

Рис. 3.2 – Загальний вигляд установки з дифманометрами, манометрами і камерою змішування газів.

Основою схеми, служить прозорий реактор для отримання газових гідратів, показаний на рис. 3.3, котрий застосовувався в попередніх дослідженнях. Однак система подачі газу суттєво змінена. Газ–гідратоутворювач та газ–холодоагент знаходяться в окремих балонах. Витрати кожного газу перед змішуванням вимірюються за допомогою диференційних манометрів. Для підвищення точності вимірювань об’ємних витрат газу дифманометри потребують тарування.

Рис. 3.3 – Прозорий реактор для синтезу гідрату пропану

Дослідна установка. Для проведення експериментальних досліджень синтезу ГГ пропану за допомогою мікробульбашок нами застосована установка, схему якої представлено на рис. 3.4.

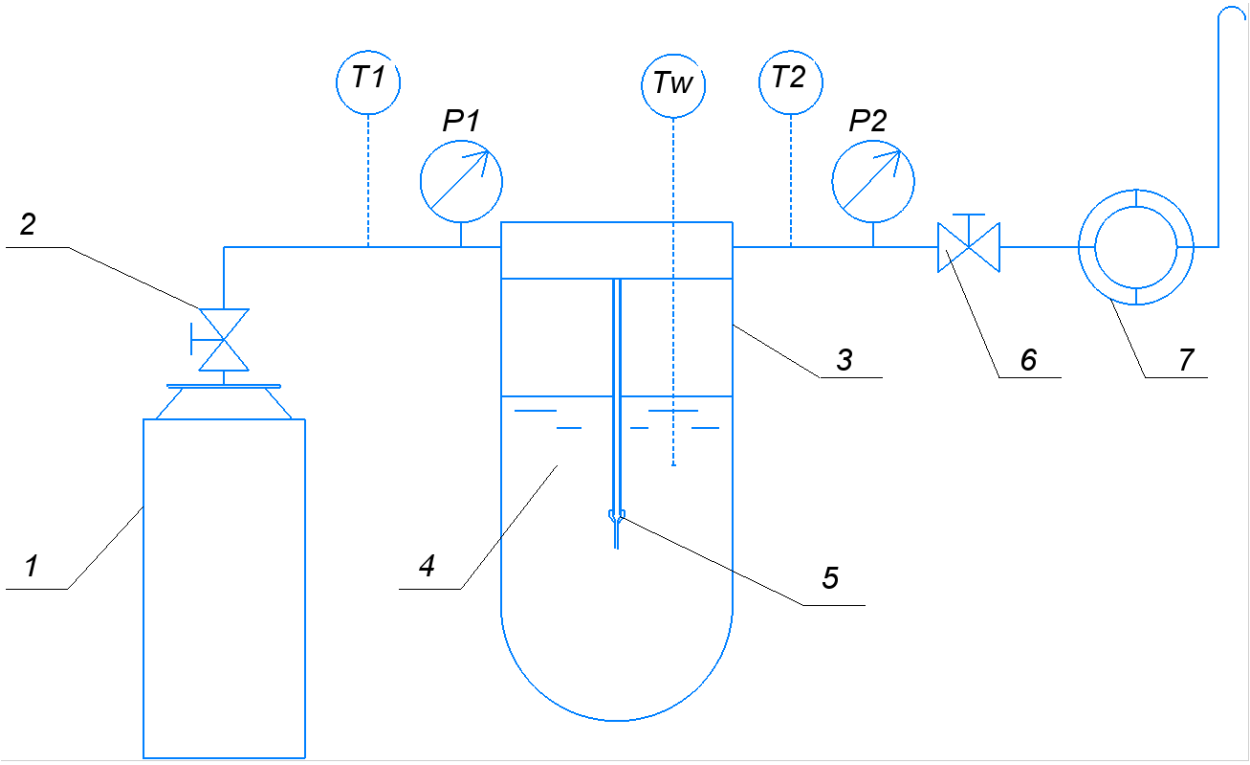


Рис.3.4 Схема дослідної установки

1 - балон газовий; 2 - вентиль голковий на балоні; 3 - реактор з прозорою колбою; 4 - вода; 5- трубка подачі газу зі змінною насадкою; 6 – вентиль голковий; 7- лічильник витрат газу

Газова суміш з балонів 1 через вентиль 2 надходить в змінну насадку 5, а з неї попадає в прозорий реактор 3, який заповнено водою з льодом 4. Витрати газу регулюються голковим вентилем 6 і вимірюються газовим лічильником 7. Тиск газу перед насадкою визначається за допомогою манометра P1, а тиск в реакторі – манометра P2. Температурний режим газу до реактора, після реактора та температура води контролюються термометрами T1, T2 та Tw.

Загальний вигляд установки зображено на фото, рис. 3.5.

Рис. 3.5 – Загальний вигляд дослідної установки

Ефективність процесу синтезу газогідрату визначалася шляхом вимірювання об’єму газу, який виділяється після його дисоціації (V_{gg}), за співвідношенням

$$E = \frac{V_{gg}}{V_{\Sigma}} \cdot 100 \quad , \qquad (3.1)$$

де V_{Σ} – загальна кількість газу в досліді, м^3.

Для оцінки працездатності установки та виявлення головних факторів, які впливають на процес гідратоутворення проведено попередні дослідження. Вони показали, що інтенсивність гідратоутворення залежить від ряду факторів: температури рідини, температури газу, тиску газу в реакторі, різниці тисків до і після форсунки, складу газів газової суміші, виду і концентрації поверхнево-активних речовин (ПАР), конструкції форсунки.

Виявлено характер впливу окремих факторів. Зокрема:

- зниження температури рідини нижче +2°С інтенсифікує процес гідратоутворення, проте підвищується імовірність обмерзання насадки (особливо при температурі 0°С);

- при від'ємних температурах газу на виході з насадки процес її обмерзання різко активізується;

- підвищення загального тиску в реакторі призводить до інтенсифікації синтезу газогідрату, проте частину тиску (0,5-1 бар) необхідно втратити на насадці для отримання мікробульбашок;

- кількість та розмір мікробульбашок у воді залежить від виду та концентрації ПАР та зростає при збільшенні швидкості виходу газу з форсунки.

Таким чином, конструкція насадки та витрати газу впливають на розмір та кількість бульбашок газу в реакторі, внаслідок чого змінюється інтенсивність гідратоутворення.

Визначення розміру бульбашок. Бульбашки розміром менше 100 мкм відносять до мікробульбашок. Для них характерна відсутність коалесценції, швидкість спливання точно відповідає закону Стокса, критерій Рейнольдса не перевищує 1. Експериментальні дослідження показали, що мікробульбашки спливають порівняно повільно і цю швидкість можна виміряти по переміщенню границі емульгованого середовища у воді, рис.3.6.

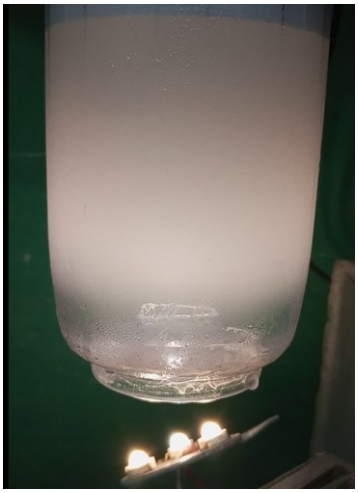


Рис.3.6 – Границя емульгованого середовища у воді

Вимірявши швидкість спливання бульбашок у воді, їх розмір можна розрахувати за формулою

$$d = \sqrt{\frac{18V\nu}{g\left(1-\frac{\rho g}{\rho_w}\right)}} \qquad (3.2)$$

де d – діаметр бульбашки, м;

V – швидкість спливання бульбашок у воді, м/с;

ν – кінематична в’язкість води, $м^2/с$;

g – прискорення вільного падіння, м/с;

ρ_g та ρ_w – відповідно густина газу та води, $кг/м^3$.

За результатами експериментальних даних середні розміри мікробульбашок знаходяться в межах 60÷70 мкм.

Склад газової суміші. В експериментальних дослідженнях синтезу ГГ пропану застосовано пропан-тетрафторетанову суміш з балонів. Оскільки в процесі випаровування рідких газів їх температура знижується і падає тиск її компонентів - важливо оперативно визначати концентрацію пропану.

На лінії насичення кожен газ має своє значення тиску як функція температури, тому розрахунок складу газової суміші можна виконати знаючи її тиск при відомій температурі. Загальний тиск є сумою парціальних тисків компонентів, Па

$$P = P_P + P_B, \tag{3.3}$$

де Р – загальний тиск суміші, Па; $P_р$ – тиск чистого пропану при даній температурі, Па; $P_В$ – тиск чистого тетрафторетану при даній температурі, Па. Вимірявши витрати компонентів газової суміші по диференційним манометрам можемо знайти частку пропану ($X_Р$) за формулою:

$$X_P = \frac{L_p}{L_P + L_{R134a}}. \tag{3.4}$$

Застосування залежності (3.4) для обробки експериментальних даних дозволило визначити склад газу, який надходить у реактор. У початковому складі газова суміш містить пропан (C_3H_8) у кількості до 70% та тетрафторетану (CF_3-CFH_2) у кількості до 30%. В дослідах застосовано лише чисті гази, тому наявність інших вуглеводнів в розрахунках не враховувалася. Кінцевий склад суміші – 30% пропану і 70% тетрафторетану.

Концентрація ПАР. Концентрація ПАР у воді реактора відіграє важливу роль в отриманні мікробульбашок. У дослідах у якості ПАР було використано гель який містить 10% лауретсульфату натрію та 5% лаураміну. Його головною перевагою є гарне піноутворення при низьких температурах води. Для визначення мінімальної достатньої концентрації ПАР проведено ряд дослідів. Експериментальним шляхом встановлено, що для отримання мікробульбашок при температурі води 0 - +5°С, мінімальна масова концентрація ПАР у воді становить 0,04%. Подальше збільшення концентрації ПАР не призводить до помітного збільшення кількості мікробульбашок.

Дослідження конструкції насадки для синтезу мікробульбашок газу. Для інтенсифікації синтезу ГГ конструкція насадки повинна вирішувати одразу декілька завдань: створювати максимальну кількість мікробульбашок у воді, не забиватися та не обмерзати.

У якості насадки для дослідів застосовано сталеві трубки з внутрішнім діаметром 0,21-0,51 мм «короткі» (довжиною 7-9 мм), рис 3.7. Відкрита частина патрубка (за межами пластмасового кріплення) знаходиться у воді і відіграє роль теплообмінника.

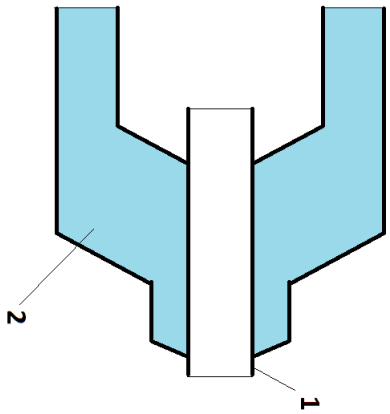


Рис. 3.7 – Конструкція насадки для створення мікробульбашок
1 – сталевий патрубок, 2 – фрагмент кріплення патрубка

Конструкція насадки. Від конструкції насадки залежить ефективність її роботи, особливо при низьких температурах води та газу. У дослідженнях застосовувалися безсоплові короткі насадки, які найкраще «показали себе» у попередніх дослідженнях. Витрати газу визначаються геометричними розмірами насадки та перепадом тиску на ній.

Для коротких насадок без сопла характерні швидкості газу 114-133 м/с, що відповідає критеріям Рейнольдса $(4{,}7\ldots7{,}9)\cdot10^4$. Насадки у вигляді короткої трубки (довжиною 22-26 калібрів) використовують лише 35÷51% діючого перепаду тиску. Практично уся інша частина перепаду тиску передається бульбашкам, які розширяються в рідині а газ в них охолоджується. Це перспективний варіант насадки для отримання газових гідратів.

Результати розрахунку показують що насадки з патрубками малої довжини ($l/d_в \leq 23$) показують найменшу частку втрат тиску (35%), порівняно з іншими насадками. Також на коротких насадках втрати тиску по довжині практично вдвічі менші аніж на місцевих опорах. Це дозволяє збільшити перепад тиску за рахунок якого буде відбуватися розширення утворених

бульбашок, що внаслідок ефекту Джоуля-Томсона, збільшує відбір теплоти з області гідратоутворення та призводить до інтенсифікації синтезу ГГ.

Таким чином, попередні експериментальні дослідження показали, що для уникнення обмерзання насадки та інтенсифікації гідратоутворення її форма має бути у вигляді короткого патрубка (20-30 калібрів) невеликого діаметру.

Контроль складу газової суміші.

Для постійного контролю за складом газової суміші необхідно здійснювати вимірювання витрат обох газів суміші одночасно. Для вирішення цієї задачі було застосовано 2 U-подібних дифманометра. Перед застосуванням ці манометри необхідно відтарувати по еталонному барабанному витратоміру.

3.2. Методика тарування U-подібного дифманометра для стиснених газів

Метод тарування U-подібних дифманометрів є важливим інструментом для точного вимірювання перепаду тисків, особливо при роботі зі стисненими газами. Цей метод має велике значення в галузях, де потрібні точні вимірювання тиску, наприклад, у хімічній промисловості, зберіганні природного газу та інших застосуваннях, де гази стискаються до високих тисків. Метод тарування допомагає відкалібрувати манометр і усунути похибки вимірювань, спричинені залишковими тисками або змінами в атмосферних умовах, що робить його оптимальним для забезпечення точності вимірювань.

Під час досліджень ми детально розглянули принципи, застосування та етапи процедури методу тарування, підкреслюючи його переваги та обмеження при вимірюванні стиснених газів.

U-подібний диференціальний манометр, відомий як U-подібний манометр, є простим пристроєм для вимірювання перепаду тиску між двома точками. Він складається з U-подібної трубки, частково заповненої рідиною, зазвичай водою, ртуттю або іншими щільними рідинами. Один кінець U-

трубки з’єднаний із джерелом високого тиску, а інший — із зоною низького тиску. Коли виникає перепад тиску, рідина в трубці зміщується, і різниця у висоті (Δh) у стовпах рідини відображає диференціальний тиск. Диференціальний тиск обчислюється за формулою:

$$\Delta P = \rho \cdot g \cdot \Delta h \qquad (3.5)$$

де ΔP— перепад тиску;

ρ — густина рідини;

g — прискорення вільного падіння,

Δh — різниця у висоті стовпів рідини.

У контексті стиснених газів цей диференціальний тиск може використовуватися для оцінки витрат газів в трубопроводах.

Вимірювання тиску стиснених газів за допомогою U-подібного манометра має певні складнощі:

Залишковий тиск і проблеми з обнуленням. Із часом залишковий тиск або газ, що залишається в системі, можуть викривити результати. Без корекції початкові зсуви можуть призводити до неточностей.

Змінність навколишнього середовища. Зміни атмосферного тиску, температури та вологості можуть впливати на рідину в U-трубці, спричиняючи невеликі відхилення у вимірюваннях.

Розбіжності при високому тиску. У випадку високого тиску навіть невелика похибка може призвести до значних відхилень у вимірюваннях.

Метод тарування вирішує ці проблеми, дозволяючи дослідникам встановити контрольну точку або «нульову» позначку перед проведенням вимірювань. Такий підхід ефективно видаляє вплив залишкових тисків і коливань атмосферних умов, забезпечуючи надійніший і точніший результат.

Пояснення методу тарування

Методика тарування заснована на встановленні базового вимірювання, або «нульової точки», перед початком фактичного вимірювання. Цей підхід усуває вплив будь-якого залишкового тиску в дифманометрі або факторів навколишнього середовища.

Покрокова процедура застосування об’ємного методу вимірювання

Підготовка та початковий огляд

Під'єднуємо дифманометр до системи подачі та відбору стисненого газу.

Заповнюємо U-трубку відповідною манометричною рідиною, у нашому випадку водою до середнього рівня.

Переконуємося, що манометр надійно закріплений і немає видимих витоків газу чи рідини у U-трубці.

Встановлення нульової точки

Закрити вентиль високого тиску, щоб стиснений газ не потрапляв у U-подібну трубку. Це забезпечить, стан, коли на манометр впливає лише атмосферний тиск.

Спостерігати за стовпчиками рідини в U-подібній трубці. За потреби відрегулювати систему, щоб рівні рідини були однаковими. На цьому етапі різниця рівнів має дорівнювати нулю.

Позначте або зафіксуйте це початкове значення як "нульове" або базове вимірювання.

Подавання стисненого газу:

Поступово відкриваємо вентиль високого тиску, щоб стиснений газ потрапив у U-подібну трубку. Різниця тиску змістить рідину в трубці, утворюючи вимірювану різницю висот.

Запишіть різницю висот (Δh), створену тиском стисненого газу відносно встановленої нульової точки.

Розрахунок диференційного тиску:

Використовуючи спостережувану різницю висот (Δh) і густину рідини, необхідно обчислити різницю тиску за формулою:

$\Delta P = \rho \cdot g \cdot \Delta h$

Отримане значення тиску не піддається впливу залишкового тиску, зовнішніх факторів чи початкового зміщення, яке могло б бути присутнє до встановлення нульової точки.

Переваги об’ємного методу у вимірюванні стиснених газів

Об’ємний метод надає кілька переваг у вимірюванні стиснених газів, підвищуючи точність і надійність. Основні переваги включають:

Усунення помилок від залишкового тиску: Встановлення нульової точки дозволяє усунути помилки, викликані залишковим тиском у системі, забезпечуючи чисту базу для вимірювань.

Підвищення точності: У застосуваннях з високим тиском навіть невеликі помилки можуть спричинити значні розбіжності в показниках тиску. Об’ємний метод мінімізує ці похибки.

Компенсація зовнішніх факторів: Метод враховує зміни атмосферного тиску, температури та вологості, що можуть впливати на манометричну рідину та спотворювати показання.

Стабільність вимірювань: Завдяки стандартній базовій точці, вимірювання можна проводити стабільно в різні часові інтервали, незалежно від незначних змін умов довкілля.

Застосування методу тарування U-подібних диференційних манометрів

Об’ємний метод широко використовується в ситуаціях, де точність має вирішальне значення:

Промислове оброблення газу: У багатьох галузях виробництва використовуються стиснені гази для різних цілей. Об’ємний метод допомагає контролювати рівень тиску в резервуарах, трубопроводах та інших системах розподілу газу.

Нафтогазова і нафтохімічна промисловість: Точне вимірювання тиску є критичним у цих секторах через високі тиски та вимоги безпеки. Об’ємний метод особливо корисний у калібруванні та технічному обслуговуванні манометрів.

Лабораторні експерименти та дослідження

Точне вимірювання витрат газів є критично важливим для виконання лабораторних досліджень. Саме таку установку ми і збирали на практиці, рис.3.8.

Рис.3.8 – Процес збирання установки для тарування дифманометрів

Результати тарування відображено на рис.3.9 та рис.3.10.

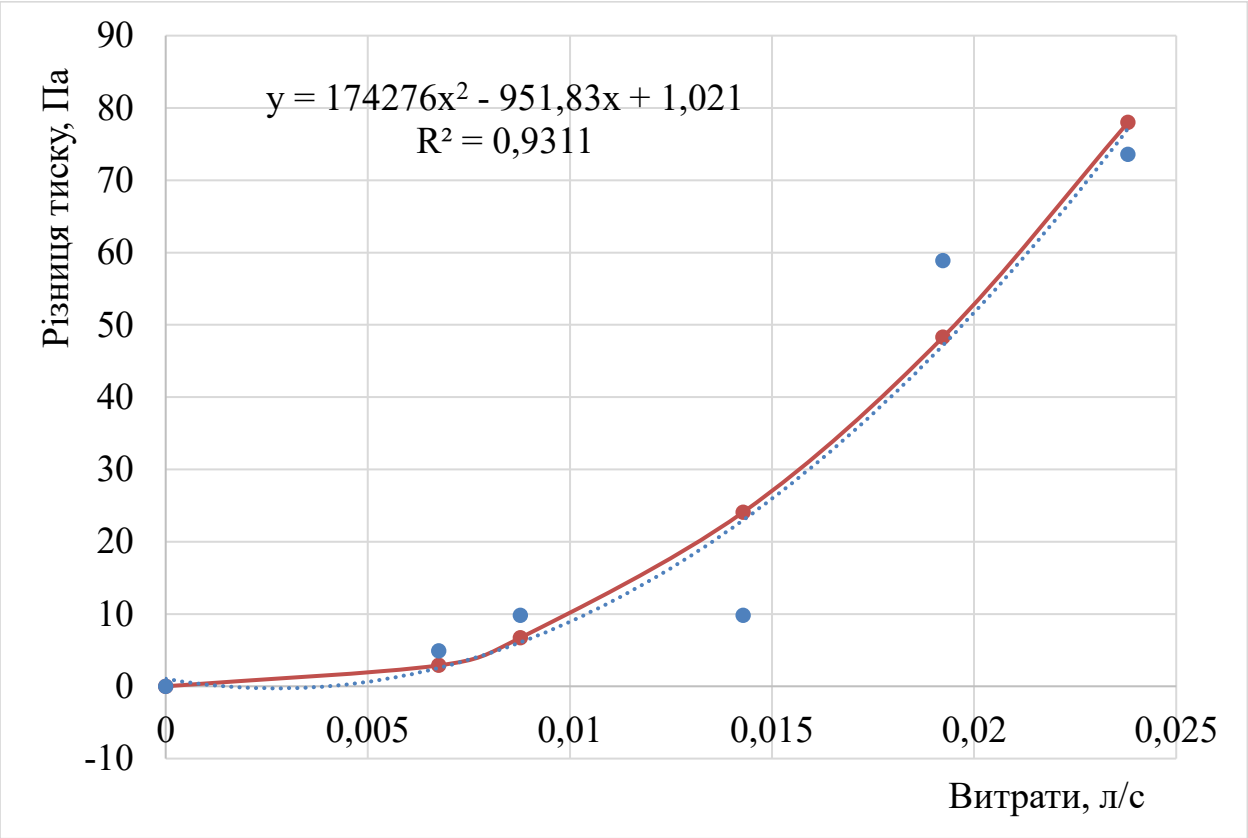


Рис.3.9 – Тарування дифманометра на тетрафторетан

Крапками показано експериментальні дані, пунктирна лінія-апроксимація в Excel, суцільна з цятками – ручна апроксимація. У результаті апроксимації експериментальних даних «вручну» отримана залежність, Па

$$\Delta P = 167000L^2 - 700L \qquad (3.7)$$

Отримані результати показують, що надійні значення витрат газу можна отримувати при витратах більше 0,01 л/с.

Наступним виконано тарування дифманометра для пропану, рис. 3.10.

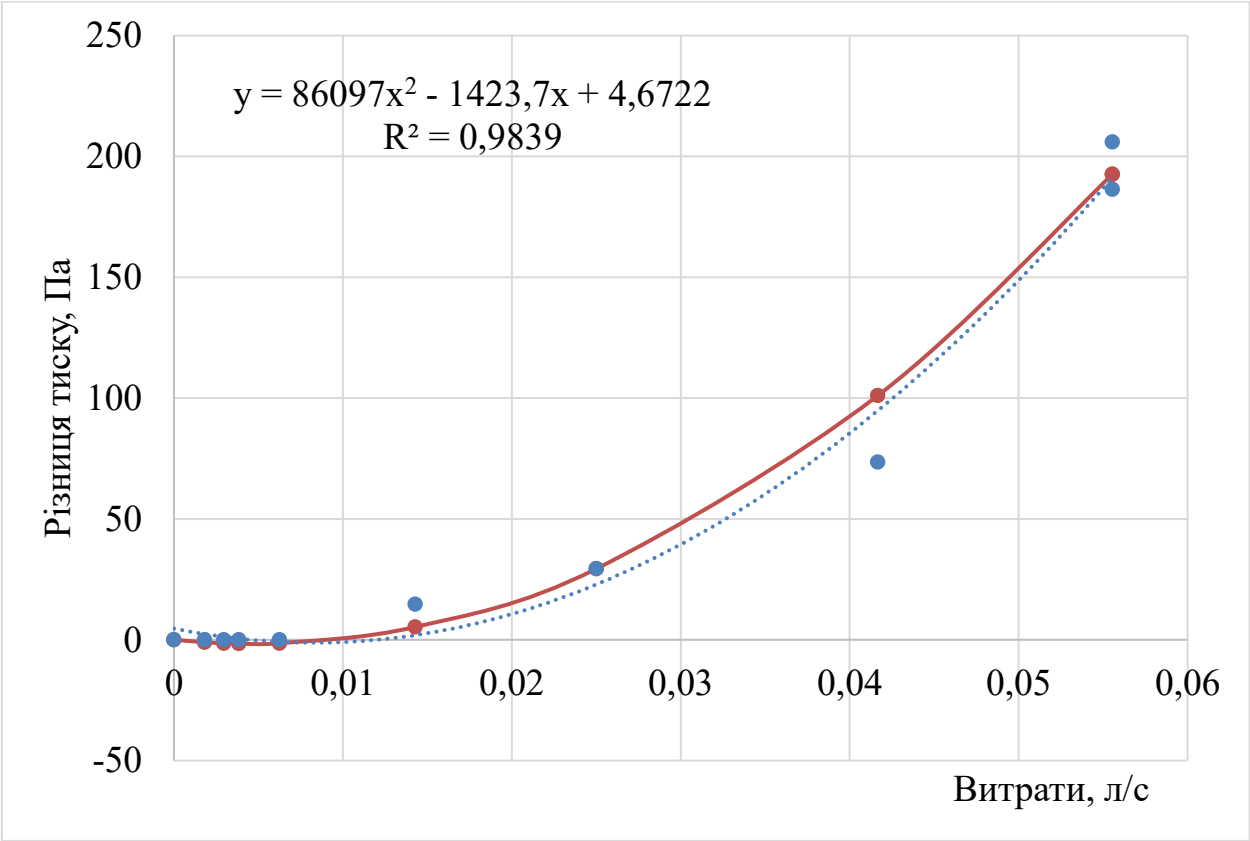


Рис. 3.10 – Тарування дифманометра на пропан

Тут також експериментальні дані апроксимовано залежністю, Па

$$\Delta P = 75000L^2 - 700L \tag{3.8}$$

Обробка експериментальних даних показує, що дифманометр починає працювати при витратах пропану більше 0,01 л/с.

3.3. Методика експериментальних досліджень

Методика експериментальних досліджень полягає у визначенні порядку експериментальних досліджень, методик вимірювань, обробки отриманих експериментальних даних та їх аналізі.

Точність вимірювання тиску манометрами становить 0,1 бар, точність вимірювання температури 0,1°С, барабанний витратомір газу має точність 0,01л.

Дослід №1.

Виконання експериментальних досліджень розпочато з контрольного досліду з отримання гідрату пропану з використанням чистого пропану в якості гідратоутворюючого газу. Газ холодоагент не застосовувався.

Заправка реактора. Перед проведенням досліду реактор необхідно заправити підготовленою водою та льодом. Для заправки реактора застосовано дистильовану воду з додаванням 40 крапель ПАР. Для розчинення ПАР воду ретельно перемішано. Потім додано 8 кубиків льоду з морозильної камери. Воду знову ретельно перемішано до з'явлення піни у колбі реактора та охолодження її до температури точки роси. Після встановлення стаціонарного температурного режиму прозору колбу реактора прикручено до основи реактора.

Подача газу. Голчастий вентиль за реактором закрили, відкрили вентиль на балоні з пропаном. Після встановлення тиску порядку 5,1 атн поступово відкрили вентиль подачі газу на форсунку реактора. Завдяки різниці тиску з форсунки почав активно надходити газ, розпиляючись у воді реактора на мікробульбашки. Як тільки різниця тиску в реакторі і перед форсункою зменшилася до 1 ата почали відкривати голчастий вентиль на реакторі, випускаючи газ що не прореагував через лічильник в атмосферу. За один дослід через реактор пропущено 5 л пропану. У кінці досліду форсунка обмерзла і газ у реактор перестав надходити. Голчастий вентиль закрили. Під час усіх процедур велася відеозйомка реактора та дифманометра.

Стабілізація. Для завершення реакції гідратоутворення виконано процедуру стабілізації. Колбу з ректором залишено під тиском 4 атн на 5 хвилин.

Випуск газу. Для визначення кількості газу що вступив у реакцію гідратоутворення виконано випуск газу з реактора з одночасним його вимірюванням. Передусім відкрито голчастий вентиль і тиск у реакторі швидко дросельовано до атмосферного. Таким чином випущено з реактора газ який не прореагував. Потім перекрито газ на балоні та випущено газ з

трубопроводів подачі газу на форсунку. В реакторі почався активний розклад гідрату пропану з утворенням піни. Тривалість такого розкладу може становити декілька годин тому реактор залишено приєднаним до лічильника витрат газу на тривалий час. Після цього виконано фотофіксацію результатів за витратоміром.

Дослід №2.

Метою цього досліду було встановлення гідратоутворюючих властивостей газу тетрафторетан (R134a). Пропан не застосовувався.

Заправка реактора. Заправка реактора здійснювалася так само, як і для досліду №1.

Подача газу. У початковому положенні голчастий вентиль за реактором закрито, відкрили вентиль на балоні з тетрафторетаном. Після встановлення тиску на рівні 3,2 атм поступово відкрили вентиль подачі газу на форсунку реактора. З форсунки в реактор почав активно надходити газ, розпиляючись у воді реактора на мікробульбашки. Тиск в реакторі почав зростати. Як тільки тиск в реакторі підвищився до 1 атм почали відкривати голчастий вентиль на реакторі, для того, щоб випустити газ що не прореагував через лічильник в атмосферу. Проте, практично одразу газ з реактора перестав надходити. Огляд прозорої колби показав, що вона заповнена гелеподібною структурою. Керівник роботи проф. Кутний Б.А. зробив висновок, що ми отримали гідрат тетрафторетану (рис. 3.11). Оскільки напрям досліджень не передбачав гідратоутворення R134a, для уточнення подальших дій необхідно провести додатковий огляд літератури.

Рис. 3.11 – Гідрат тетрафторетану

Стабілізація. Режим стабілізації не виконувався, оскільки желеподібна структура займає увесь реактор.

Випуск газу. Перекрито подачу газу з балону та здійснено випуск газу з трубок аналогічно до досліду №1.

Дисоціація гідрату тетрафторетану. Для дослідження дисоціації нового виду газогідрату колба реактора була відкручена і в неї поміщено ртутний термометр з ціною поділки 0,1 °С. Початкова температура +1,5°С – гідрат стабільний. Оскільки процес дисоціації не відбувався – колба була переміщена у «тепле» середовище з навколишньою температурою +18 °С. При підвищенні температури гідрату до +3 °С він почав повільно дисоціювати. При +5 °С гідрат тетрафторетану повністю дисоціював.

Рис. 3.12 – Початок і кінець дисоціації гідрату тетрафторетану

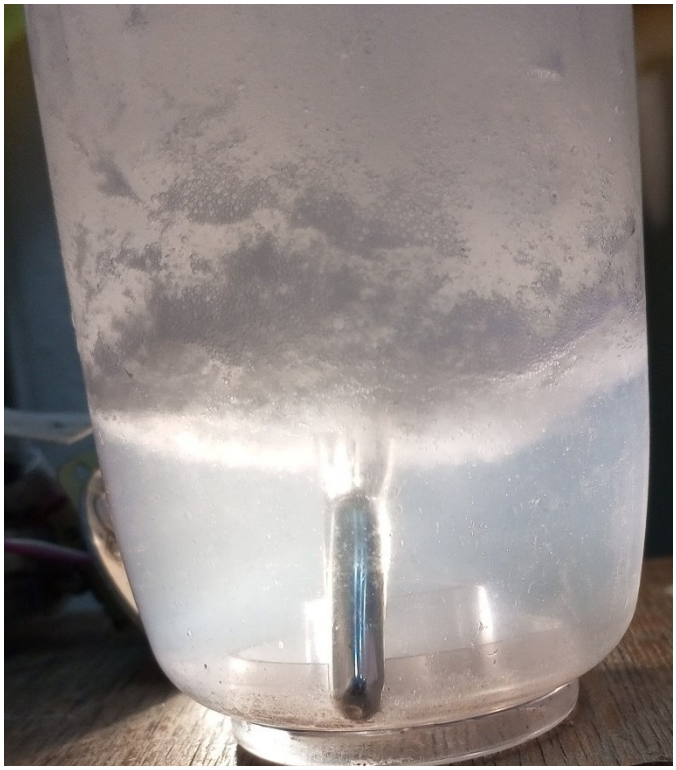


Рис. 3.13 – Дисоціація тетрафторетану

Аналіз літературних джерел по синтезу гідрату тетрафторетану

Аналіз літературних джерел показав, що вперше гідрат тетрафторетану отримано колективом китайських вчених [21] у 2015 р. Випробувальна посудина складалася з основної порожнини з фіксованим об’ємом 140 мл і допоміжної порожнини зі змінним об’ємом 0 ~ 64 мл. Температури в

багатьох місцях у посудині та тиск контролювали, а візуальний доступ здійснювався через переднє вікно. Попеременне випаровування та конденсація, спричинені циклічною зміною об'єму, забезпечили перемішування через різницю в густині між водою та парою, рідиною та гідратом R134a, а також розширену площу розділу, що покращило кінетику утворення гідратів у поєднанні з виділенням та поглинанням прихованого тепла. Досліджено вплив температури теплоносія, ходу/швидкості поршня та періоду зміни об'єму на кінетику гідратоутворення.

Дослідження гідрату тетрафторетану продовжив колектив дослідників [22] у 2017 р. шляхом подачі рідкого газу у охолоджену до температури 0°C воду. Встановлено, що формула елементарної комірки гідрату R134a становить 8R134a • 136 H_2O, кристалічна структура гідрату II. Таким чином, масова частка тетрафторетану у повністю заповненому гідраті становить 25 %. Час формування гідрату в їх дослідах становив 2 секунди. Результати досліджень [31] представлено на рис. 3.14.

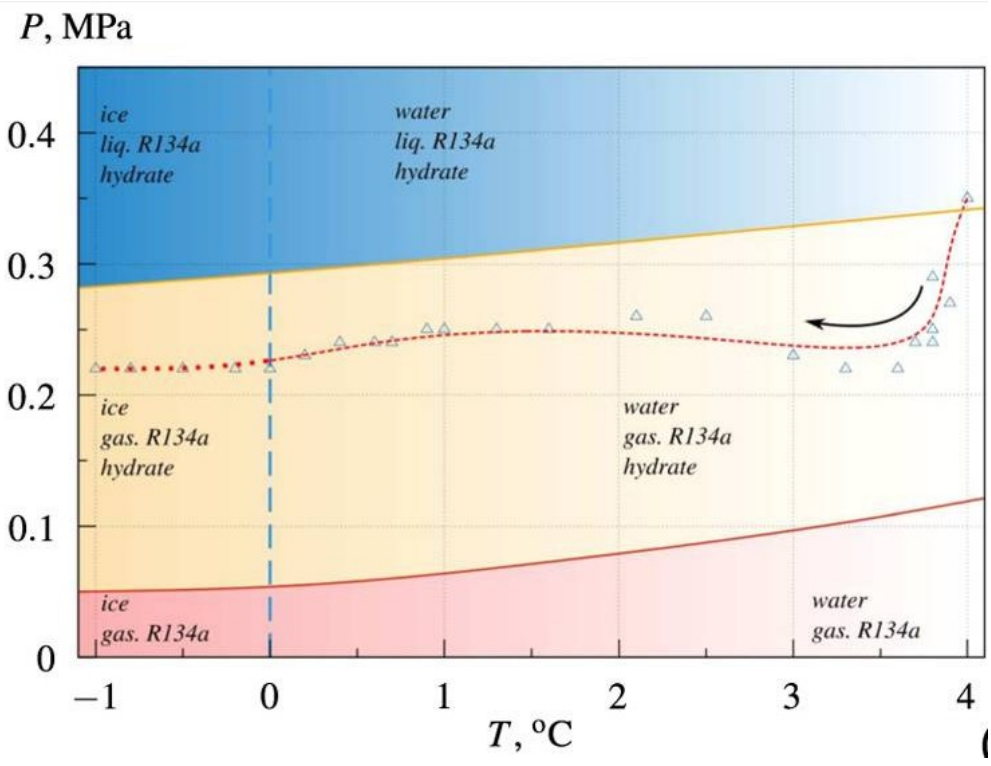


Рис. 3.14 – Результати синтезу гідрату тетрафторетану (R134a) відомі з літературного джерела

Схожі дослідження проведено в Китаї у 2022 році [23]. Вони встановили, що гідрати тетрафторетану характеризуються високою прихованою теплотою (358 кДж/кг для чистого гідрату тетрафторетану). Тиск фазової рівноваги тетрафторетану для утворення гідрату при температурі експерименту (+2 °C) становить 0,069 МПа.

У цьому експерименті гідратоутворення проводилося з або без кип'ятіння–конденсації в умовах чистої води. Згідно з висновками авторів тетрафторетану потрібно багато часу для утворення гідрату в чистій воді, і гідрат виділяє тепло під час зародження. У режимі без кипіння–конденсації, вибираючи стабільний стан температури та тиску як початкову точку часу (0 хв), утворення гідрату тетрафторетану завершувалося протягом 11 621 хв.

У 2024 р. активно проводяться дослідження утворення гідрату тетрафторетану в сольових розчинах [24] для використання в опріснювальних установках. Отримано експериментальні залежності (тиск-температура) фазової рівноваги гідрату фторвуглецю R134a у водному розчині солі NaCl. Вимірювання проводили при концентрації солі у воді 3,25 мас. % в діапазоні тиску від 0,5 до 2,5 бар при зміні температури від -3 до 10°C. На відміну від системи з чистою водою, наявність солі в розчині мала гальмівний ефект. Рівноважна температура на кривій рівноваги гідрату R134a при заданому тиску знизилася на 12–25%, на відміну від температури для системи з чистою водою. Комбінована промивка з наступним центрифугуванням зменшила масову концентрацію солі в розчині на 92 % порівняно з початковою концентрацією солі.

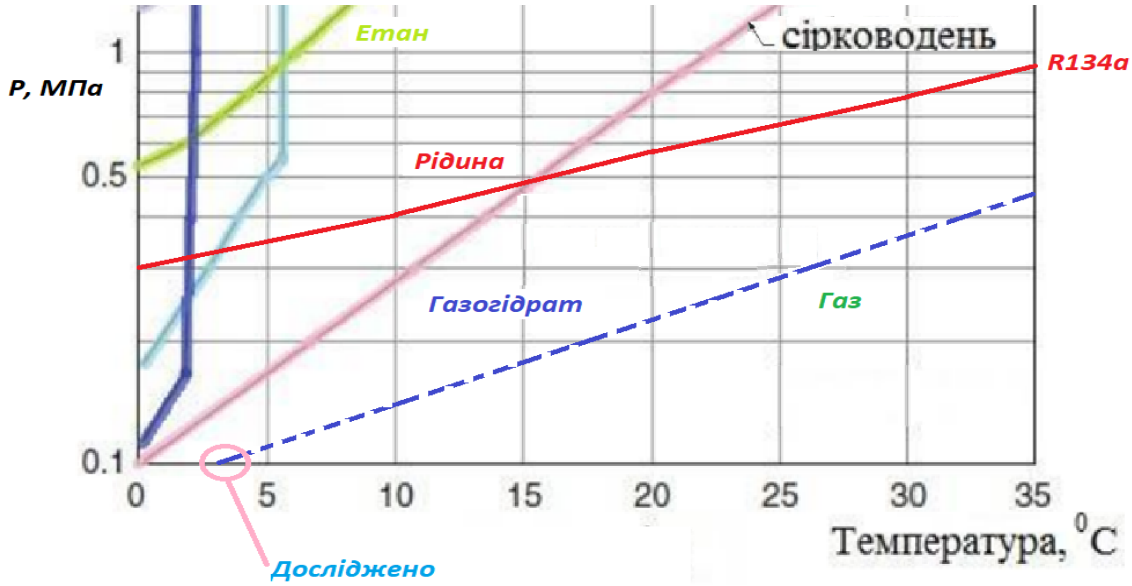


Рис. 3.15 – Гіпотеза гідратоутворення тетрафторетану в області «високих» температур

На рис. 3.15 відображено прогнозовані термобаричні умови для синтезу гідрату тетрафторетану. Рожевим кружком виділена досліджена область, яка становить лише незначну частину не дослідженої. Якщо гіпотеза виявиться достовірною то гідрат тетрафторетану можна буде отримувати в широкій області позитивних температур. Дана гіпотеза потребує підтвердження або спростування, тому нами заплановано декілька дослідів для встановлення положення лінії стійкого гідратоутворення.

Дослід №3. Визначення тиску гідратоутворення R134a при температурі води +12°С.

Мета. Перевірка можливості гідратоутворення при температурі +12°С.

Заправка реактора. Заправка реактора здійснювалася водою з ПАР при температурі 12°С.

Подача газу. У реактор газ подавався частинами при ступеневому підвищенні тиску у реакторі 0,15, потім 0,2 , потім 0,3, 0,35 і нарешті 0,4 МПа. Контроль за гідратоутворенням здійснювався за допомогою лазерного випромінення, котре пропускалося крізь воду реактора. В жодному варіанті тиску в реакторі зафіксувати синтез гідрату не вдалося.

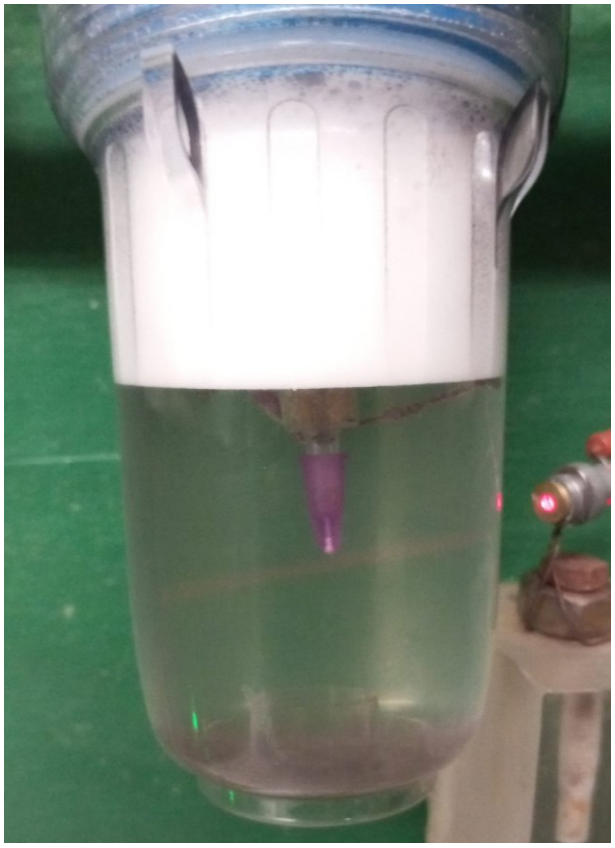


Рис. 3.16 – Спінення водного розчину після стравлювання тиску в реакторі

Стабілізація. Режим стабілізації був не тривалим (до 5 хвилин), оскільки газогідрат виявити не вдалося.

Випуск газу. Перекрито подачу газу з балону та здійснено випуск газу за допомогою голчастого вентиля. При тиску менше 0,2 МПа спостерігалося сильне спінення водного розчину ПАР. Очевидно почали різко збільшуватися мікробульбашки газу у воді.

Дослід №4. Визначення тиску гідратоутворення R134a при температурі води +8°C.

Мета. Дослідити можливість синтезу гідрату R134a при температурі +8°C.

Заправка реактора. Заправка реактора здійснювалася водою з ПАР при температурі 12°C. Для охолодження колбу з розчином поміщено в холодильник на 1 годину. Початкова температура рідини 6,5°C.

Подача газу. У реактор газ подавався частинами при ступеневому підвищенні тиску у реакторі 0,15, потім 0,2 , потім 0,3, 0,35 і нарешті 0,4 МПа. Контроль за гідратоутворенням здійснювався за допомогою лазерного випромінення, котре пропускалося крізь воду реактора та шляхом підсвітки світлодіодним ліхтарем. Зафіксовано утворення газогідрату при тиску 0,4 МПа. Гідрат утворювався на поверхні скрапленого газу у верхній частині реактора. Оскільки гідрат і скраплений газ мають густину, котра суттево перевищує густину води, спостерігався ефект опускання краплин тетрафторетану вкритих оболонкою гідрату на дно реактора (рис. 3.17).

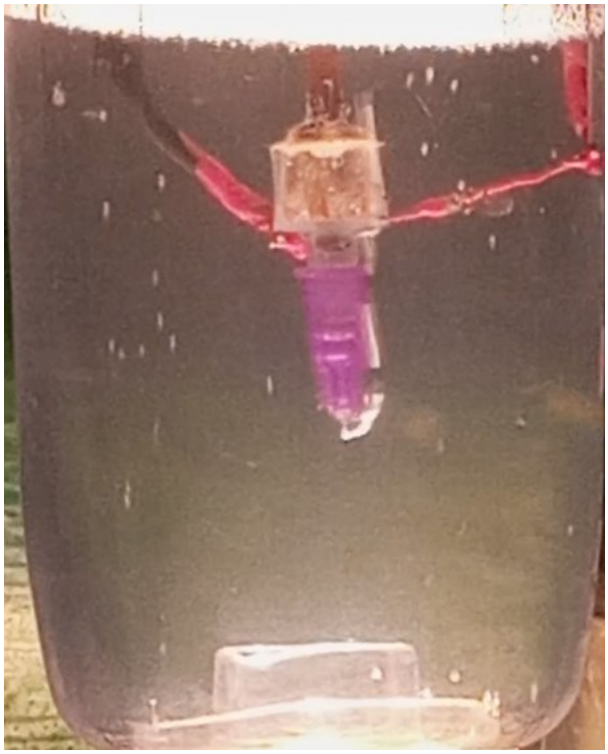


Рис. 3.17 – Опуск крапель газу вкритих ГГ оболонкою

Стабілізація. Режим стабілізації був не тривалим (до 5 хвилин). Під час стабілізації тиск в реакторі підтримувався на рівні 0,4 МПа і спостерігався процес опускання крапель газу вкритих ГГ плівкою на дно реактора.

ГГ всередині води відсутній, оскільки не реєструється лазерним випроміненням.

Випуск газу. Перекрито подачу газу з балону та здійснено випуск газу за допомогою голчастого вентиля. При тиску 0,1 МПа спостерігалося вибухове утворення великих газових бульбашок на дні реактора (рис. 3.18). Причиною є руйнація захисного шару з газогідрату навколо краплини газу, у якій газ знаходиться під тиском 0,4 МПа. Газ сильно розширюється при переході з рідкого в газоподібний стан. Після стравлювання тиску реактор був відкручений і виміряна температура води в ньому становила 8,5 °С.

Рис. 3.18 – Дисоціація ГГ плівки вивільнення газу при атмосферному тиску

Таким чином, у процесі даного експерименту вдалося визначити термобаричні умови синтезу ГГ тетрафторетану. Зокрема тиск становить 0,4 МПа і температура +8,5°С. Фактичну лінію існування ГГ нанесено на РТ діаграму, рис. 3.19. Фактично лінія проходить паралельно до лінії для пропану але на 3,5 атм нижче і діапазон гідратоутворення ширший.

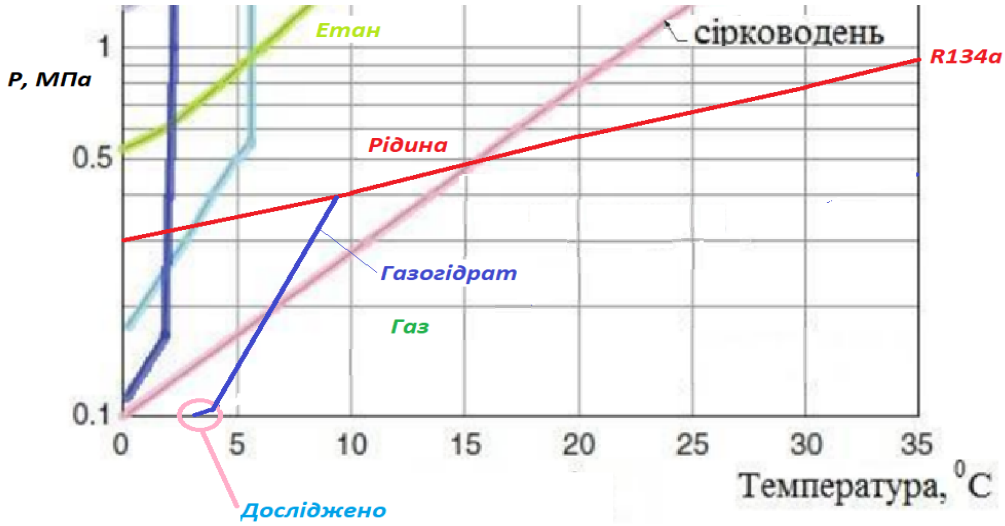


Рис. 3.19 – Експериментально визначена лінія метастабільного стану газогідрату R134a

Висновок. Максимальною температурою утворення гідрату тетрафторетану при тиску P=0,4МПа є t=8,5°С.

Літературний огляд можливості застосування R12

Для перевірки можливості у якості альтернативи R134a застосування холодоагенту R12 нами був проведений поглиблений літературний огляд.

У роботі [25] представлені експериментальні та теоретичні дослідження трифазного прямоконтактного теплообміну шляхом випаровування крапель холодоагенту у водних розчинах. Холодоагент R12 використовувався як дисперсна фаза, тоді як вода та розсіл були незмішуваною безперервною фазою. Наведено чисельне рішення для прогнозування швидкості утворення газогідратів у досліджуваній колоні. Рішення забезпечило прийнятну точність в порівнянні з експериментальними результатами. Швидкість росту газогідрату з часом зростала, зі збільшенням швидкості потоку дисперсної фази. Наявність у воді поверхнево-активного хлориду натрію мала сильний інгібуючий вплив на швидкість газогідратоутворення. Автори застосували дослідну установку (рис.3.19/2) на основі колони (рис.3.19/1) з тефлоновими насадками (рис.3.19/3) у нижній частині. Через отвори цієї насадки

скраплений газ подається в колону реактора де закипає в умовах зниженого тиску.

Також відома робота [26], де для дослідження кінетики гідратоутворення створено систему циркуляційного потоку, що складається з прозорого U-подібного контуру, змішувальної ємності та лазерного гранулометра, які працюють при тиску до 4 МПа. Експерименти з утворення гідрату холодоагенту CCl2F2 (R12) проводили методом лазерного розсіювання світла при 277,1 К і тиску 0,24 і 0,32 МПа. Витрати рідини були в діапазоні 300–1400 л/год. Розподіл розмірів і щільність частинок гідрату R12 у чистій воді вимірювали за допомогою лазерного гранулометра. Експериментальні результати показують, що розмір частинок гідрату різко зростає на початковій стадії і поступово наближається до стабільного розміру. Концентрація частинок гідрату у водній фазі зростає із збільшенням тиску та швидкості потоку циркулюючої рідини. На основі матеріального балансу створено математичну модель між витратою газу, середнім розміром частинок гідрату та коефіцієнтом затінення. Результати розрахунків за математичною моделлю добре узгоджуються з експериментальними даними про споживання газу.

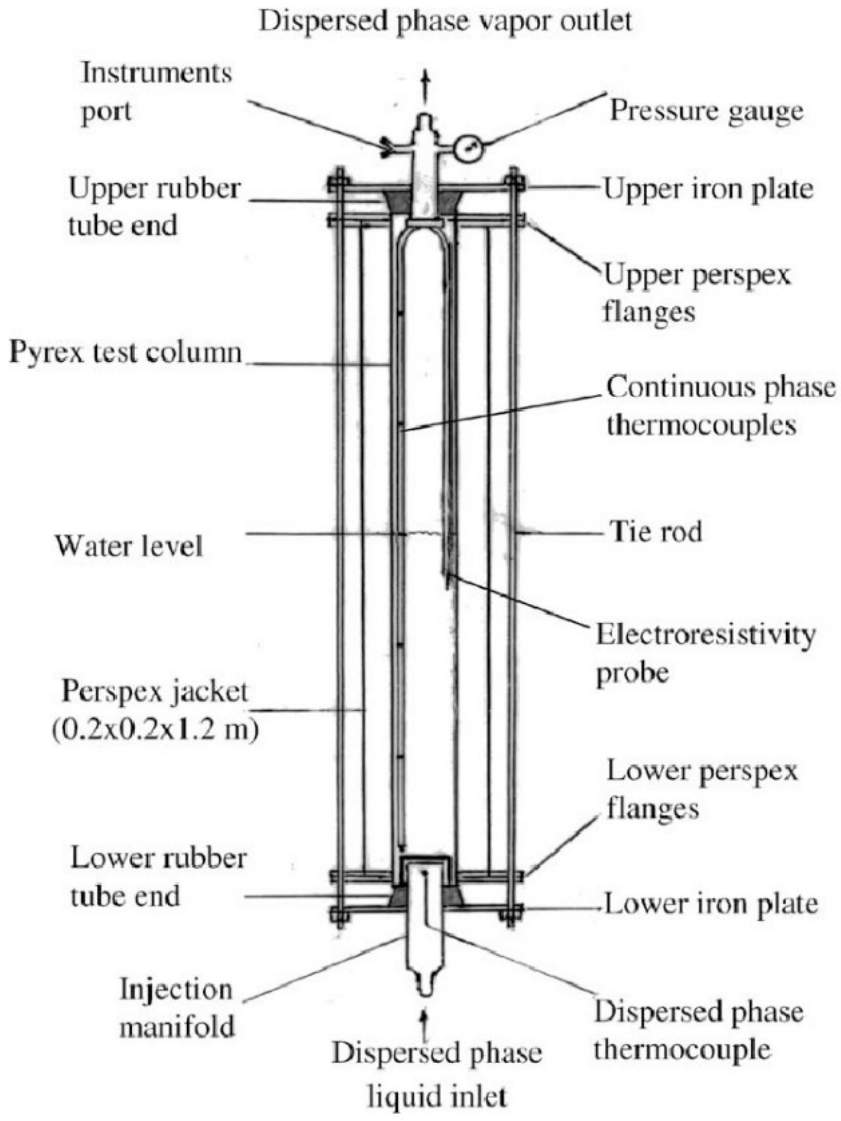


Рис. 3.19/1 – Конструкція колони для синтезу газових гідратів R12

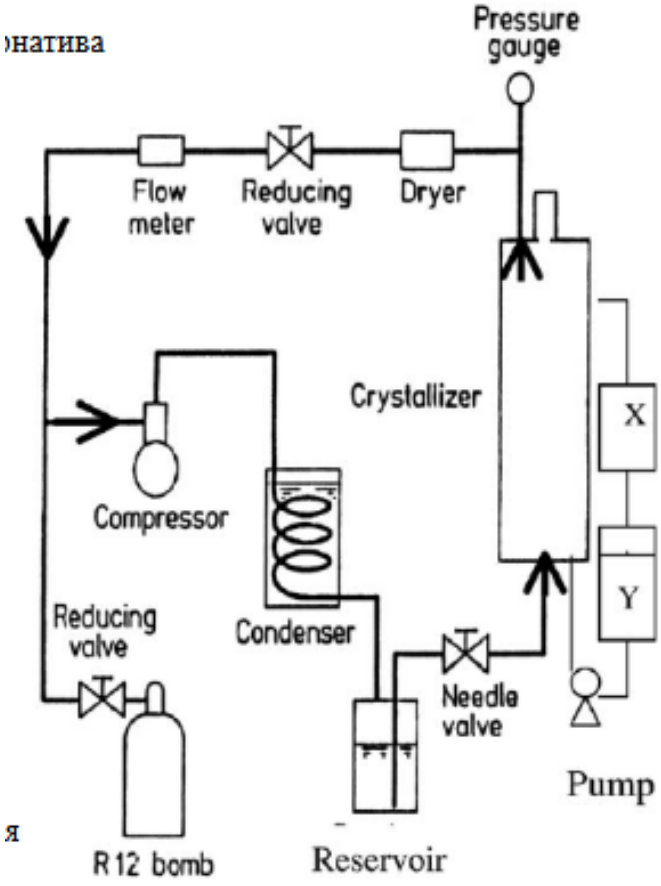


Рис.3.19/2 – Схема установки для синтезу газових гідратів

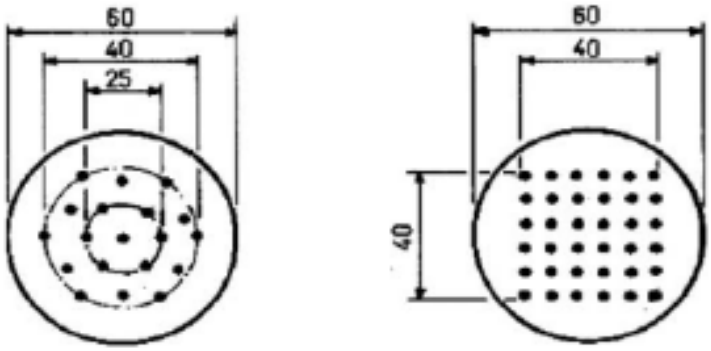


Рис.3.19/3 – Тефлонові насадки з отворами для введення рідкого газу в в колонну

Рис. 3.19/4 – Лазерний гранулометр

Лазерний гранулометр дозволяє проводити точний дисперсний аналіз аерозолей, спреїв розподілу частинок у воді.

Таким чином, обидва види холодоагентів (R12 та R134a) є гідратоутворюючими газами. Тому їх використання для створення суміші з пропаном у якості холодоагентів пов’язане з утворенням суміші гідратів двох газів. Після дисоціації цю суміш доведеться розділяти, що в цілому може ускладнити процес синтезу газогідрату пропану.

Літературний огляд по гідратоутворенню R1150 (етилен)

Для інтенсифікації синтезу гідрату метану пропонується використання етилену у якості холодоагенту. За даними [27] проведено дослідження гідратоутворення суміші газів метану та етилену на поверхні кристалів льоду розміром 200 мкм.

Експерименти проводили в експериментальній установці гідрату низької температури та високого тиску, рис. 3.19/5. Пристрій складається з реакційного котла високого тиску, низькотемпературної термостатичної ванни, холодильної камери, системи збору даних, газової системи та

допоміжного обладнання. Варто відзначити, що система, що складається з вищевказаного обладнання, відповідає PVT теорії споживання газу. Також важливими є окремі елементи експериментальної установки. Холодоагентом для кріостата є суміш гліколю та води (гліколь: вода = 1:1 за об'ємом). П'ять рівновіддалених термопар розташовані вздовж осьового напрямку реакційного котла. Автоклав поміщають у гліколеву термостатичну водяну баню. Процес дії обладнання відносно простий. Система збору даних може записати це значення з п'яти термопар, і відповідно до даних будується крива зміни температури, так що метод забезпечує точність контролю температури (±0,01 К) системи контролю температури ванни.

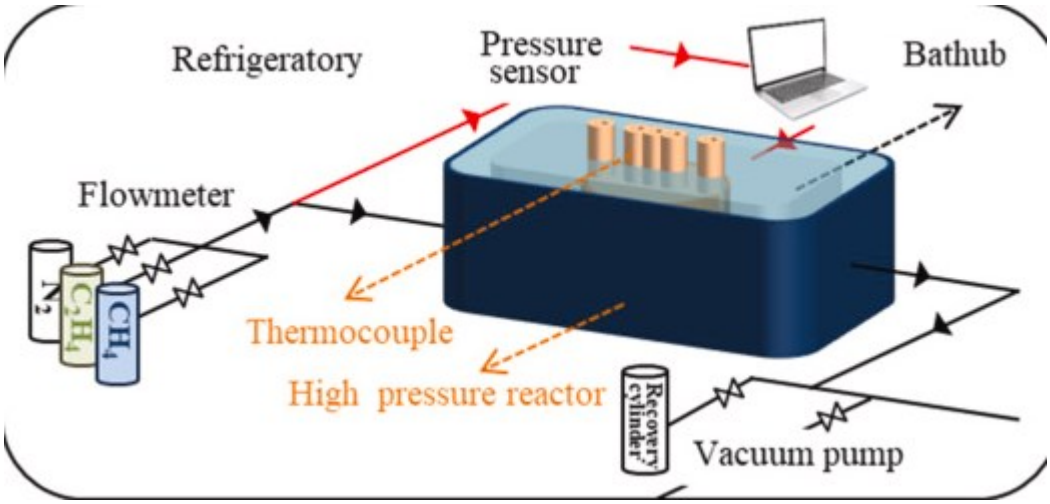


Рис. 3.19/5 – Реактор для синтезу гідрату метану-етилену

У результаті експериментальних досліджень авторами [27] встановлено, що:

- Збільшення концентрації етилену інтенсифікує процес гідратоутворення.
- Розмір частинок льоду відіграє ключову роль. Якщо частинки менше 180 мкм- знижується газопроникнення, якщо більше 250 мкм – знижується питома площа поверхні. Оптимальний розмір частинок 200 мкм.

- Час, необхідний для досягнення системою метану рівноважного тиску (3,86 МПа) становив 1100 хв. При цьому час реакції становив 400 хв для етиленової системи при рівноважному тиску 2,91 МПа.
- Досліди проводилися на льодові з температурою -4°С при тиску 4МПа.
- Відсутній індукційний період в утворенні ГГ системи метан – етилен.

Висновок. В цілому етилен також є гідратоутворюючим газом, який покращує гідратоутворення метану, але входить до складу комплексного ГГ, заповнюючи «великі» порожнини, а малі заповнює метан. Процес іде порівняно довго на поверхні льоду, навіть для етилену він зайняв 8 годин. Проте сама ідея проведення процесу при від'ємних температурах є досить цікавою, оскільки дозволяє різко знизити рівноважний тиск гідратоутворення.

У роботі [32] наведено термобаричні умови для гідратоутворення при від'ємних температурах, рис. 3.19/6.

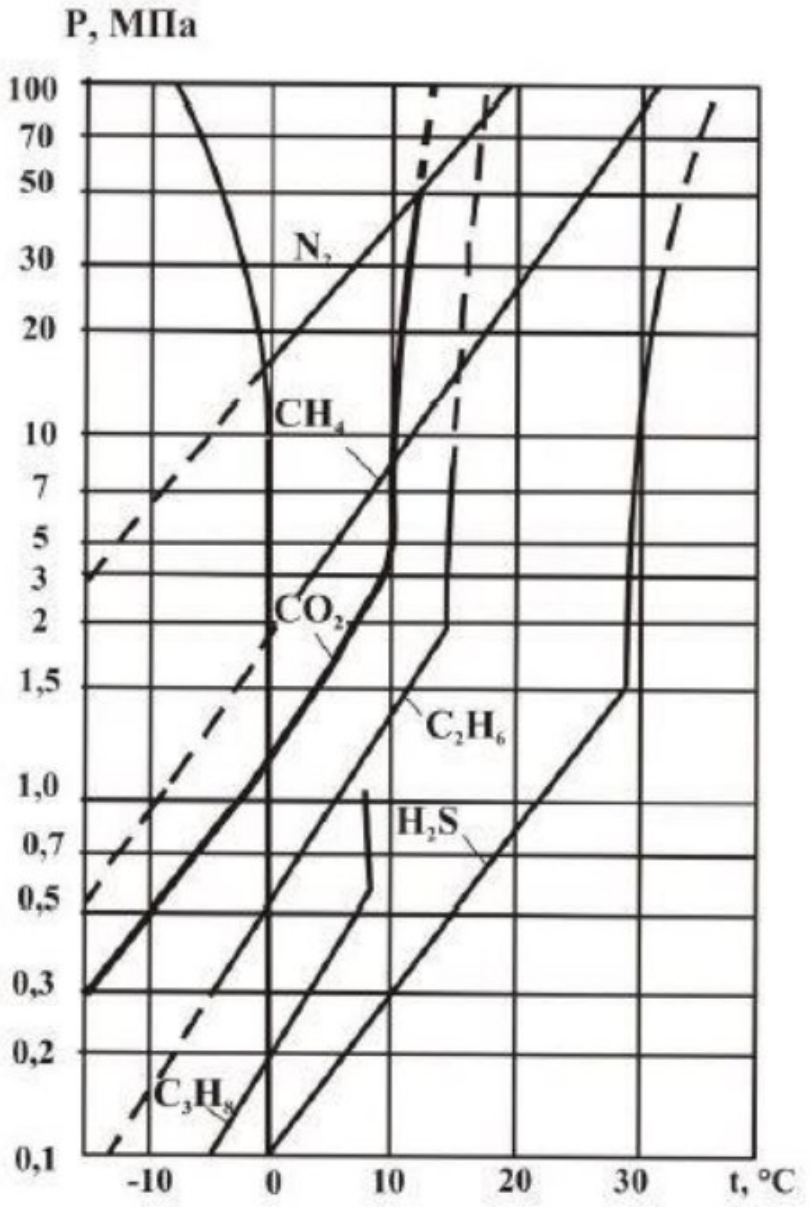


Рис. 3.19/6 – Рівноважні термобаричні умови гідратоутворення для чистих газів

Аналізуючи ці дані легко побачити, що вже при -15 °С навіть чистий метан буде синтезуватися при тиску 0,55 МПа, а якщо до нього додати якийсь важчий вуглеводень, то процес зможе відбутися й при низькому тиску. Такий спосіб гідратоутворення може бути досить перспективним.

Дослід №5. Дослідження гідратоутворення пропану на поверхні льоду

Мета. Дослідити процес синтезу гідрату пропану на поверхні кристалів льоду при температурі -15°С.

Заправка реактора. Заправка реактора здійснювалася льодом при температурі -15°С. Лід з морозильної камери подрібнено і заповнено ним реактор до половини.

Подача газу. Для подачі газу в реактор встановлено насадку у вигляді довгої спіральної трубки, що сприяє додатковому охолодженню газу. У реактор газ подавався швидко, із підвищенням тиску в реакторі до 0,47 МПа. Контроль за гідратоутворенням здійснювався візуально та за допомогою відеокамери.

Стабілізація. Режим стабілізації в даному досліді є головним і ми готувалися до спостережень тривалістю декілька годин. Під час стабілізації вентиль на подачі газу в реактор було перекрито й тиск в реакторі поступово знижувався внаслідок синтезу ГГ пропану, рис. 3.19/7.

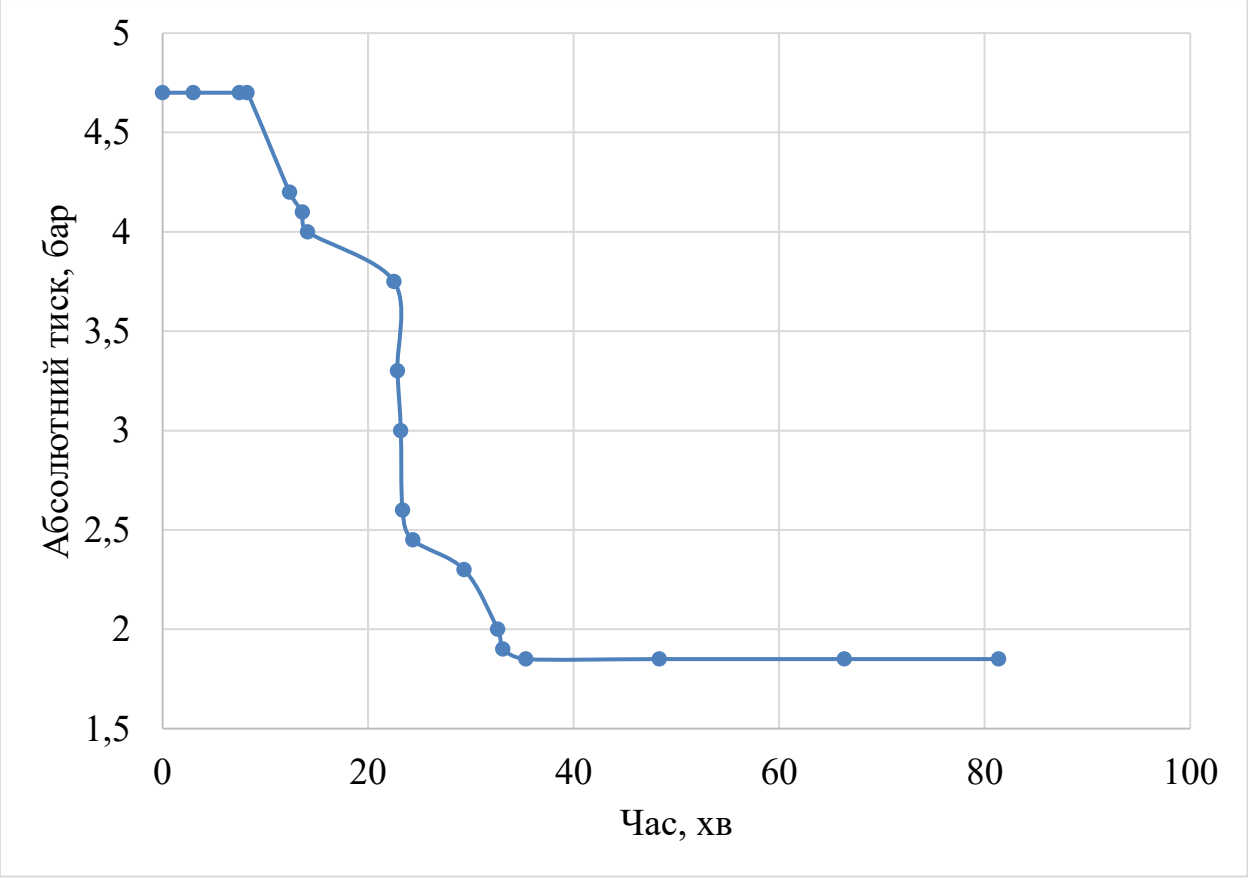


Рис. 3.19/7 – Тиск у реакторі під час синтезу гідрату пропану

Випуск газу.

Після зтравлювання тиску до атмосферного прозора колба була від’єднана від стенду і синтезований ГГ пропану почав активно дисоціювати, рис. 3.19/8.

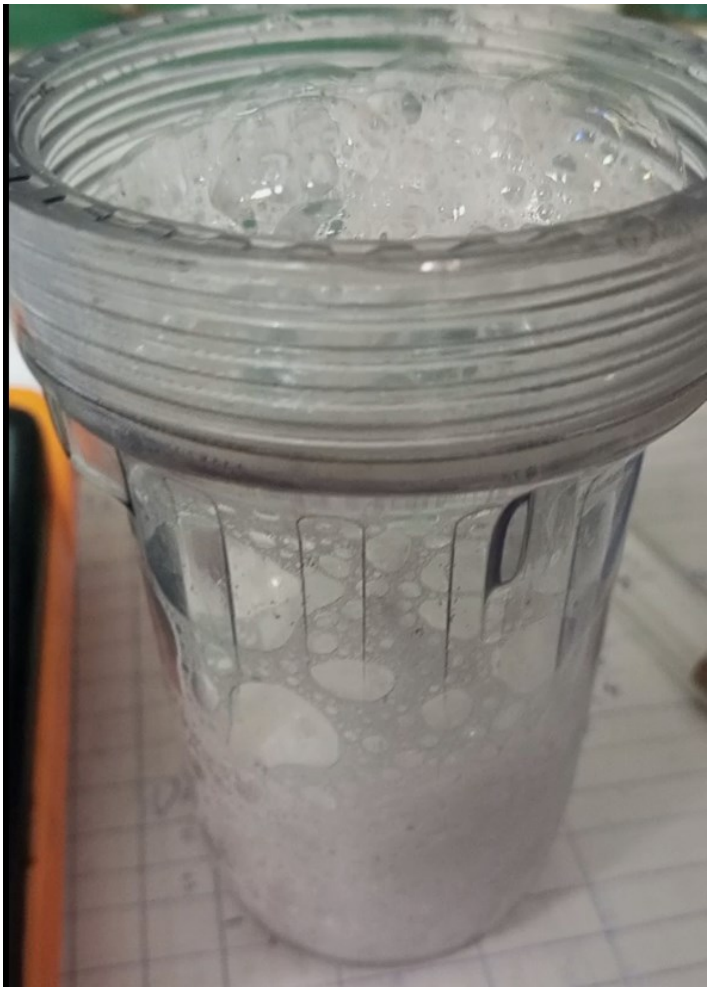


Рис. 3.19/8 – Активна дисоціація гідрату пропану при зниженні тиску до атмосферного

Висновки.

1. Виконаний дослід показує, що на відміну від досліджень інших авторів процес гідратоутворення на поверхні льоду може відбуватися досить швидко. Зокрема у нашому випадку він тривав лише 27 хвилин. І це на шматочках льоду розміром 1-10 мм, котрі у 5-10 разів перевищують оптимальні.

2. Отвір насадки має бути досить великим для уникнення повного обмерзання, що призводить до повного переривання подачі газу. У нашому випадку довгі насадки також інтенсивно обмерзали за рахунок води, що попадає разом з потоком газу в насаду.

3. Загальна кількість газу, яка вступила у реакцію утворення ГГ пропану становить

$$E = \frac{P_2 - P_1}{P_2} \cdot 100\% = \frac{4.2 - 1.85}{4.2} \cdot 100\% = 56\% .$$

Така ефективність гідратоутворення перевищує барботажний метод у декілька разів (приблизно у 5 разів).

4. На синтез ГГ сильно впливає температура льоду. Якщо вона занизька-реакція не йде. Саме це і спостерігається на початку досліду.

Дослід №6. Дослідження гідратоутворення тетрафторетану на поверхні льоду

Мета. Дослідити процес синтезу гідрату тетрафторетану на поверхні кристалів льоду при температурі -15….0°С.

Заправка реактора. Заправка реактора здійснювалася льодом при температурі -15°С. Лід з морозильної камери подрібнено і заповнено ним реактор до половини.

Подача газу. Для подачі газу у реактор встановлено насадку у вигляді довгої спіральної трубки, що сприяє додатковому охолодженню газу. У реактор газ подавався швидко, з підвищенням тиску у реакторі до 0,3 МПа.

Контроль за гідратоутворенням здійснювався візуально та за допомогою відеокамери.

Стабілізація. Режим стабілізації в даному досліді є головним і ми готувалися до спостережень тривалістю декілька годин. Під час стабілізації вентиль на подачі газу в реактор було перекрито і тиск в реакторі поступово знижувався внаслідок синтезу ГГ тетрафторетану, рис.3.19/9.

Випуск газу. Після танення льоду відбулося підвищення температури і ГГ тетрафторетану розклався. Відбулося це на наступний день і зафільмувати увесь процес не получилося. Остаточний тиск у реакторі встановився на рівні 0,3 МПа. Це свідчить про гарну герметизацію реактора.

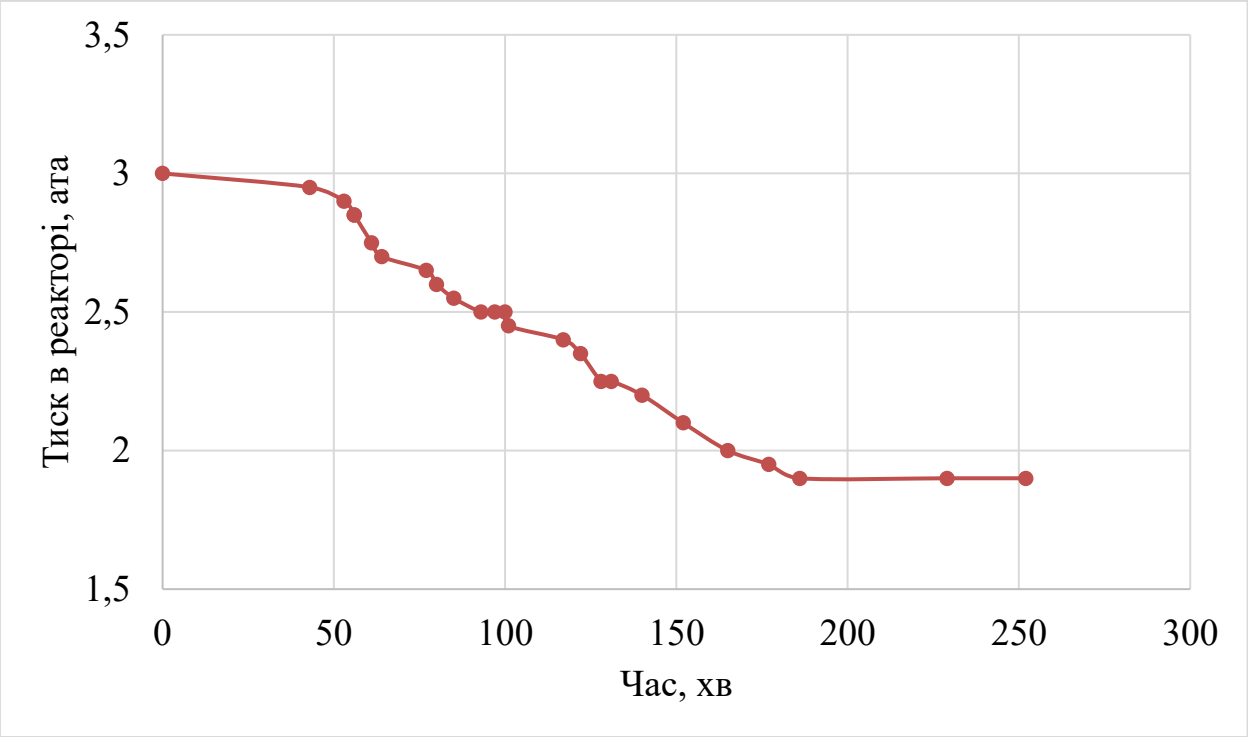


Рис. 3.19/9 – Тиск у реакторі під час синтезу гідрату тетрафторетану на поверхні льоду

Висновки.

1. Тривалість синтезу гідрату тетрафторетану на поверхні льоду становить 2,5 години, що приблизно у 5 разів довше ніж для пропану.

2. Ефективність гідратоутворення становить

$$E = \frac{P_2 - P_1}{P_2} \cdot 100\% = \frac{3.0 - 1.9}{3.0} \cdot 100\% = 36{,}7\%$$

Це значно менше ніж для пропану.

3. Для тетрафторетану лід занадто «холодний», тому процес гідратоутворення відбувався значно повільніше, аніж для пропану. Для прискорення процесу навіть доводилося трохи підігрівати реактор.

Рис.3.19/20 – Проведення досліду з синтезу гідрату тетрафторетану на поверхні льоду

3.4. Результати експериментальних досліджень

Експериментальні дослідження дозволили встановити особливості впливу різних факторів на процес гідратоутворення. Аналіз цих досліджень дозволяє виділити ті фактори, які найбільше впливають на ефективність гідратоутворення (ККД): початкова концентрація гідратоутворюючого газу в суміші; термобаричні умови в реакторі, швидкість та температура газу який виходить з насадки, температура води та ряд інших факторів.

Масообмінні процеси. Експериментальні дані дозволили встановити , що найбільшою є кореляція ККД синтезу газогідрату з масовою часткою н-

бутану, який з газової фази перейшов у рідку в газовій суміші (-0,940), яка надходить в реактор, рис.3.20. Аналіз процесів при розширенні газової суміші в насадці показує, що при охолодженні газової суміші спостерігається часткове скраплення н-бутану. Процес конденсації поглинає значну частку енергії, в результаті чого температура газової суміші не надто знижується. Якщо знизити початкову концентрацію н-бутану в газовій суміші – можна уникнути конденсації його парів. Фактично н-бутан заважає процесу гідратоутворення пропану.

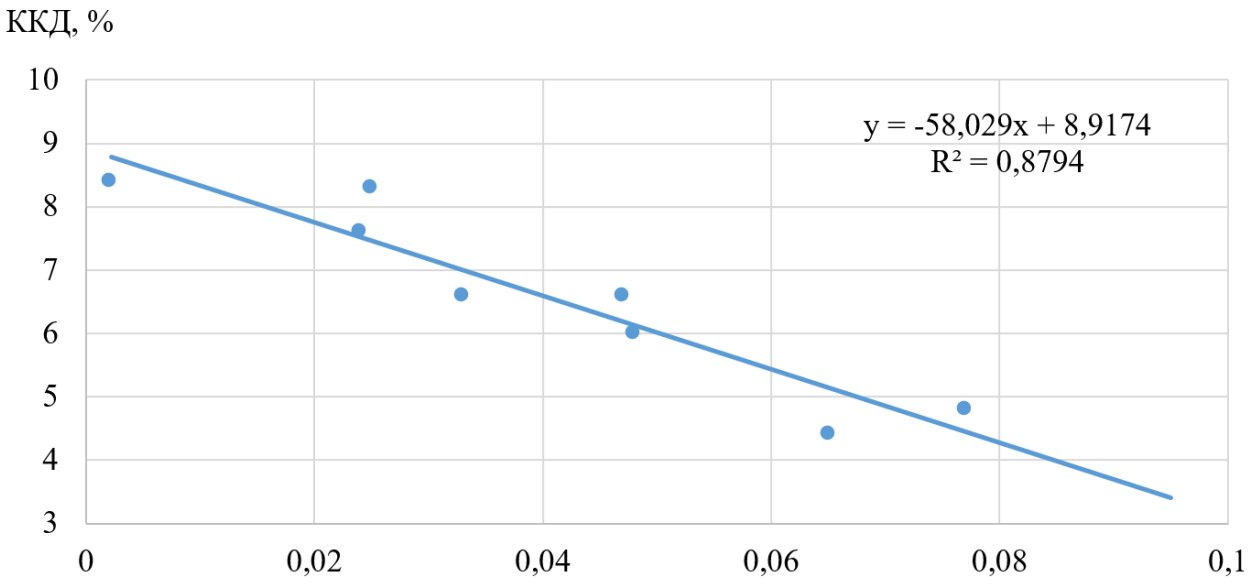


Рис. 3.20 – Кореляція ККД з масовою часткою зконденсованого н-бутану

Температура газу. Дещо меншою (на другому місці) знаходиться кореляція ККД гідратоутворення з температурою газу на виході з насадки (-0,906), рис. 3.21. За результатами експериментальних досліджень нами отримана регресійна залежність, %

$$\eta = 8{,}16 - 0{,}247 t_g . \qquad (3.8)$$

Як бачимо, зниження температури газу на виході з насадки покращує процес гідратоутворення. Проте, як показали дослідження, при від'ємній температурі газу насадка часто обмерзає і потік газу переривається.

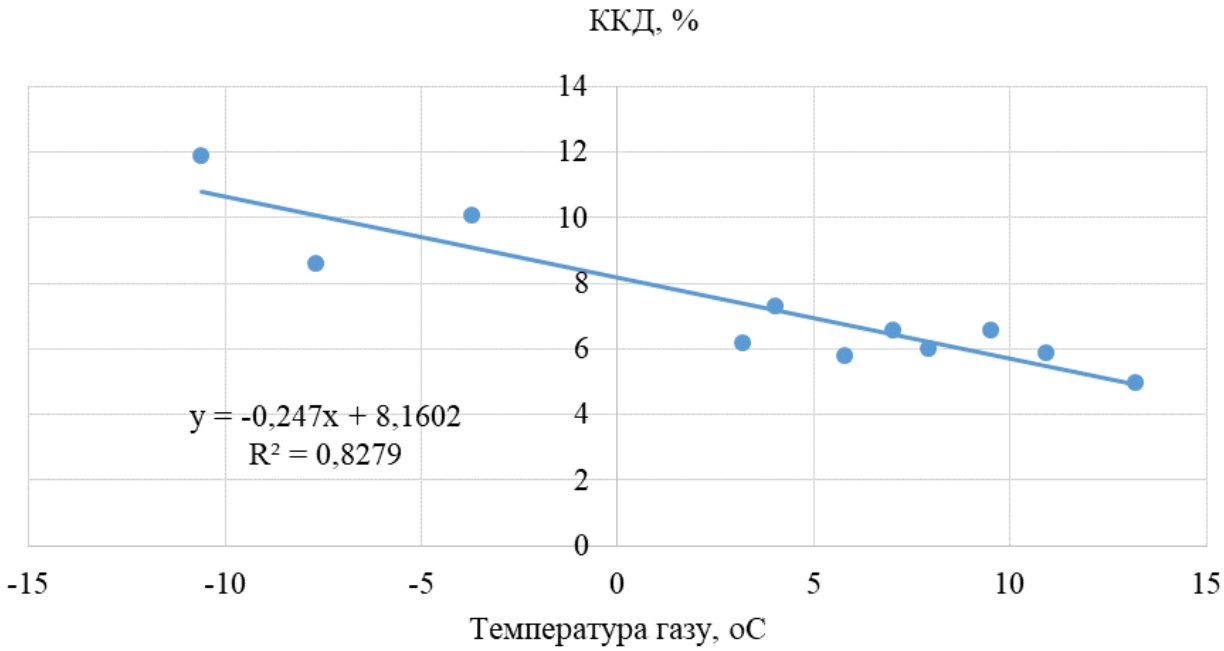


Рис. 3.21 – Регресія ККД гідратоутворення з температурою газу на виході з насадки

Швидкість виходу газу з насадки досить сильно впливає на ККД гідратоутворення (коефіцієнт кореляції 0,732) в межах 50÷200 м/с. При збільшенні швидкості газової суміші на виході з насадки призводить спостерігається інтенсифікація гідратоутворення. Але потрібно враховувати, що тут також може накладається вплив інших факторів, зокрема: конденсації н-бутану, обмерзання насадки. Тому, здавалося б схожі досліди можуть давати досить різні результати.

Встановлено експериментальним шляхом, що мікробульбашоки у воді починають утворюватися при швидкості газу не менше 50 м/с. Для отримання кількості мікробульбашок розміром 60-70 мкм яка може впливати на процес гідратоутворення необхідна швидкість газу на виході з насадки 80-120 м/с.

Різниця тиску. У дослідах багатьох авторів різниця тиску в реакторі та тиску гідратоутворення є ключовим фактором гідратоутворення і розглядається як рушій процесу гідратоутворення. За даними експериментів вплив різниці тиску в реакторі з тиском гідратоутворення трохи слабшу від'ємну кореляцію (-0,694). Теоретично, підвищення тиску в реакторі

повинно інтенсифікувати процес гідратоутворення пропану, проте так не відбувається. Фактично, збільшення перепаду тиску в реакторі призводить до зменшення перепаду тиску в насадці, що погіршує процес розпилення газу у воді.

Це дослідження доводить, що головними гідратоутворюючими процесами є масообмінні процеси, які відбуваються на поверхні мікробульбашок, а не термобаричні умови в реакторі. Як висновок можемо відзначити, що в діапазоні температур води 0-2 ºС для синтезу гідрату пропану необхідно в реакторі підтримувати манометричний тиск на рівні 1-1,5 бар.

Концентрація пропану. Значний вплив на ефективність гідратоутворення має початкова концентрація пропану в суміші пропан-бутан (коефіцієнт кореляції 0,836), рис.3.22.

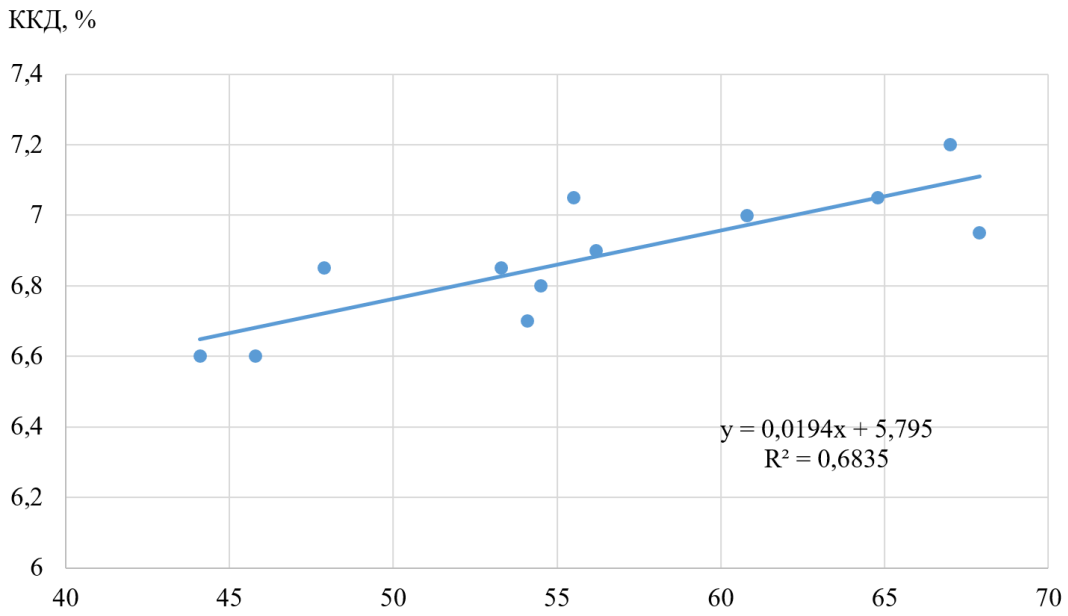


Рис. 3.22 – Регресійна залежність ККД гідратоутворення з початковою концентрацією пропану в газовій суміші (Хр1)

Аналіз результатів натурних експериментів показує, що для підвищення ефективності процесу гідратоутворення концентрація пропану має бути максимальною. Важливо відзначити, що згідно з розрахунками може спостерігатися інтенсивна конденсація парів бутану як в насадці, так

інколи і в реакторі. Висновок: н-бутан в газовій суміші з пропаном виступає в ролі баласту сповільнюючи процесу синтезу гідрату пропану.

Температура води. Для створення небохідної темпераури води при якій швидкість гідратоутворення максимальна в дослідах застосовувалася вода з льодом при температурі 0°С. В результаті дроселювання газу ефект Джоуля-Томпсона призводить до зниження його температури-спостерігається ефект обмерзання, який призводить до миттєвого зменшення витрат газу через насадку. Спостереження показали, при обмерзанні насадки утворюється капіляр з льоду довжиною 5-6 мм. Витрати газу при цьому різко зменшуються, мікробульбашки перестають утворюватися, а газ виходить у воду бульбашками розміром 1-3 мм.

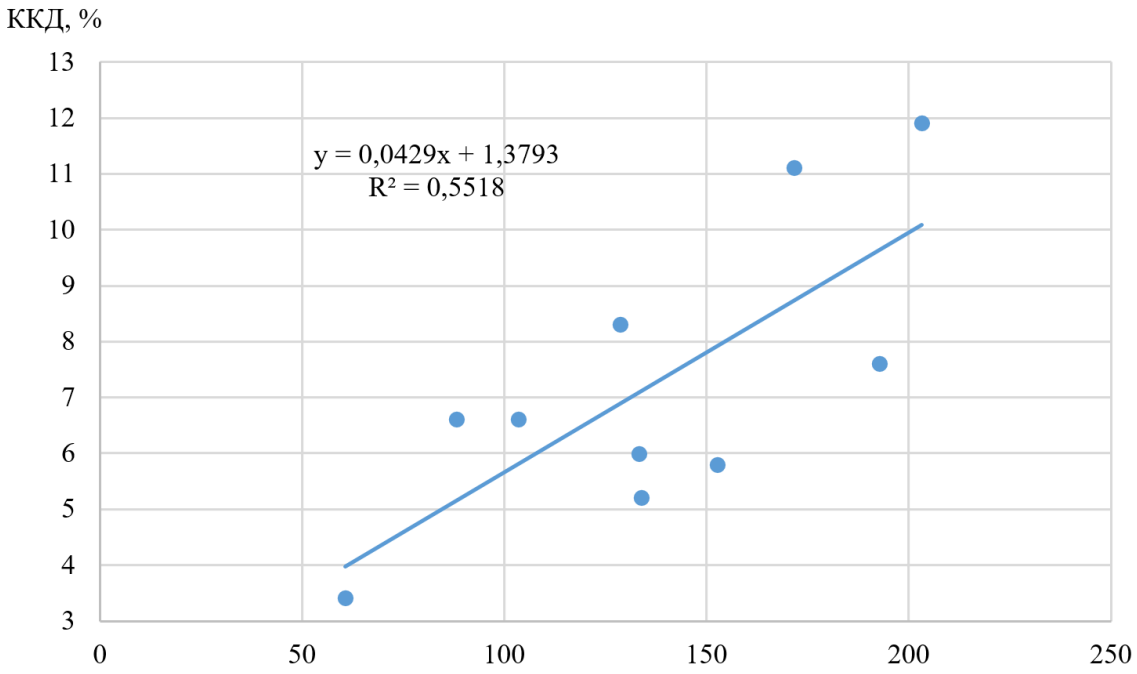


Рис.3.23 – Вплив швидкості газової суміші на виході з насадки (V_g) на ККД гідратоутворення

Експериментальні дослідження з різною температурою води показали, що при температурі води +2 °С обмерзання насадки відбувається не часто і за декілька хвилин насадка самостійно розмерзається.

Отже, для уникнення обмерзання насадки при максимально швидкому синтезу гідрату температура води в реакторі має підтримуватися на рівні +2…+3 °С.

ВИСНОВКИ

1. З метою інтенсифікації синтезу газових гідратів досліджено синтез ГГ пропану з суміші газів. Запроектовано і зібрано установку для дослідження синтезу газових гідратів, яка дозволяє вносити оперативні зміни в термобаричні умови процесу, виконувати заміну насадок, візуально виявляти утворення газових гідратів та замінювати розчин. Виконане тарування диференційних манометрів дозволяє здійснювати вимірювання витрат газу-гідратоутворювача та холодоагенту в реальному режимі часу.
2. У процесі досліджень отримано гідрат пропану та гідрат тетрафторетану. Встановлено, що такі гази, які могли б відігравати роль холодоагенту (R12, R134a) для пропану, самі є гідратоутворюючими газами. Більше того, вони займають ті ж самі стільники у гідраті, що й пропан. Тому фактично вони є конкурентами в процесі синтезу газогідрату.
3. При застосуванні мікробульбашок і температурі води 0°С газогідрат R134a можна отримати практично з ефективністю близькою до 100%. Також встановлено, що максимальною температурою утворення гідрату R134a при тиску Р=0,4МПа є t=8,5°С.
4. Проведено дослідження гідратоутворення на поверхні льодяних кристалів. Встановлено, що існує оптимальний температурний діапазон синтезу гідрату на поверхні льоду. Орієнтовно -5…0°С. При низькій температурі льоду гідрат утворюється дуже повільно. Очевидно, це пов’язано зі складністю утворення переохолодженої води.
5. В експерименті гідрат пропану на поверхні льоду був отриманий за 27 хвилин з ефективністю 56%. Ця ефективність у 3,5 рази перевищує оптимістичні показники синтезу гідрату на поверхні бульбашок у воді. Тому таку технологію варто розвивати.
6. Експеримент із синтезом гідрату тетрафторетану на поверхні льоду виявився менш ефективним: тривалість 2,5 години і ефективність 36,7%. Встановлено, що оптимальний діапазон температур для його синтезу

становить 0…+5°С. Тому для проведення досліду реактор доводилося ззовні підігрівати.

7. При дотриманні оптимальних термобаричних умов синтез гідрату на поверхні кристалів льоду може бути основою для перспективної технології промислового отримання газогідратів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bosyi M. V. Analysis of energy consumption of natural gas compression in a car gas filling compressor station with a gas hydrate battery/ M. V. Bosyi // Bulletin of Sumy National Agrarian University. The series: Mechanization and Automation of Production Processes. 2022. No. 1(47), P. 3–9.
– Режим доступу: https://snaubulletin.com.ua/index.php/mapp/article/view/587

2. Hydrate-Based Separation for Industrial Gas Mixtures/ Muhammad Khan, Pramod Warrier, Cornelis Peters, Carolyn Koh // Energies 2022, 15(3), 966, 15p.
– Режим доступу: https://www.mdpi.com/1996-1073/15/3/966

3. Gas hydrates in sustainable chemistry/ Aliakbar Hassanpouryouzband, Edris Joonaki, Mehrdad Vasheghani Farahani, Satoshi Takeya, Carolyn Ruppel, Jinhai Yang, Niall J. English, Judith M. Schicks, Katriona Edlmann, Hadi Mehrabian, Zachary M. Aman, Bahman Tohidia // Chem. Soc. Rev., 2020, 49, P.5225–5309.
– Режим доступу: https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2020/cs/c8cs00989a

4. Dmytrenko V. The use of bischofite in the gas industry as an inhibitor of hydrate formation / Dmytrenko V., Zezekalo I., Vynnykov Yu. // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. – 2022. – Vol. 1049. – Article № 012052. – 11 p. – Режим доступу: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/1049/1/012052

5. A novel method to enhance methane hydrate exploitation efficiency via forming impermeable overlying CO_2 hydrate cap/ Zhen-Feng Sun, Nan Li, Shuai Jia, Jin-Long Cui, Qing Yuan, Chang-Yu Sun, Guang-Jin Chen // Applied Energy V. 240, – 2019, P. 842–850. – Режим доступу:
https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261919303125#preview-section-abstract

6. Formation kinetics, mechanism of CO_2 hydrate and its applications / Fa-Ping Liu, Ai-Rong Li, Sheng-Lan Qing, Ze-Dong Luo, Yu-Ling Ma // Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 159, – 2022, 112221 – Режим доступу: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032122001447

7. Insights into CO_2 Capture by Flue Gas Hydrate Formation: Gas 2 Composition Evolution in Systems Containing Gas Hydrates and Gas 3 Mixtures at Stable

Pressures/A. Hassanpouryouzband, J. Yang, B. Tohidi, Chuvilin E., Istomin V., Bukhanov B., A. Cheremisin // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2018. – №6 (5). – P. 5732 – 5736. – Режим доступу: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.8b00409

8. Geological CO_2 Capture and Storage with Flue Gas Hydrate Formation in Frozen and Unfrozen Sediments: Method Development, Real Time-Scale Kinetic Characteristics, Efficiency, and Clathrate Structural Transition/ A. Hassanpouryouzband, J. Yang, B. Tohidi, Chuvilin E., Istomin V., Bukhanov B. // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2019. – №7 (5). – P. 5338 – 5345. – Режим доступу: https://www.researchgate.net/publication/331134315_Geological_CO2_Capture_and_Storage_with_Flue_Gas_Hydrate_Formation_in_Frozen_and_Unfrozen_Sediments_Method_Development_Real_Time-Scale_Kinetic_Characteristics_Efficiency_and_Clathrate_Structural_Trans

9. Liang Mu Experimental Study on Methane Production from Hydrate-Bearing Sandstone by Flue Gas Swapping / Liang Mu, Nicolas von Solms // Energy & Fuels. – 2018. – №32 (8). – P. 8167 – 8174. – Режим доступу: https://core.ac.uk/download/pdf/189887846.pdf

10. Кутний Б.А. Термодинамічні основи синтезу газових гідратів: монографія. Івано-Франківськ: видавництво ІФНТУНГ, 2019. – 230 с.

11. Kutnyi B. Theoretical Foundations of Gas Hydrate Synthesis Intensification/Bogdan Kutnyi, Anatoliy Pavlenko, Oleksandra Cherednikova // Environmental and Climate Technologies Vol. 27 – no. 1. – 2023, – pp. 666 – 682. – Режим доступу: https://www.researchgate.net/publication/375490054_Theoretical_Foundations_of_Gas_Hydrate_Synthesis_Intensification

12. Analysis of Influencing Factors in Pilot Experiment for Synthesis of Natural Gas Hydrate by Spray Method / Yun Ma, Jinzhao Zhu, Qingguo Meng, Chunxiao Ding, Jinbing Teng, Xin Wang, Qian Lu // Processes 2022, 10(12), 2740. – Режим доступу: https://www.mdpi.com/2227-9717/10/12/2740

13. Експериментальні дослідження отримання газових гідратів з метану вугільних шахт / К.С. Сай, М.В. Петльований, П.Б. Саїк, В.Г. Лозинський, О.В. Черняєва // ВІСНИК ЖДТУ, серія: Технічні науки. – 2019. № 1 (83) – 176-182 с. – Режим доступу http://vtn.ztu.edu.ua/article/view/172056

14. High-efficiency gas storage via methane-tetrahydrofuran hydrate formation: Insights from hydrate structure and morphological analyses. / Lanlan Jiang, Zucheng Cheng, Shaohua Li, Nan Xu, Huazheng Xu, Jiafei Zhao, Yu Liu, Minghao Yu, Yongchen Song // Fuel, 2022, 311: 122494. – Режим доступу: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236121023644

15. Tianbao Liu, Weiguang Shi, Chenlu Xu, Hongfeng Lu, Xiaofei Fu, Bo Liu, Synthesis of mixed methane-ethylene hydrate with ice powder, Unconventional Resources, Volume 3, 2023, P. 1-6, (ISSN 2666-5190). – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.uncres.2022.11.001.

16. Kwangbum Kim Facilitating clathrate hydrates with extremely rapid and high gas uptake for chemical-free carbon capture and methane storage / Kwangbum Kim, Hai Son Truong-Lam, Ju Dong Lee, Jeong-Hoon Sa // Energy, Volume 270, 2023, 126902, (ISSN 0360-5442). – Режим доступу: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544223002967

17. Lingjie Sun, Huilian Sun, Chengyang Yuan, Lunxiang Zhang, Lei Yang, Zheng Ling, Jiafei Zhao, Yongchen Song, Enhanced clathrate hydrate formation at ambient temperatures (287.2 K) and near atmospheric pressure (0.1 MPa): Application to solidified natural gas technology, Chemical Engineering Journal, Volume 454, Part 3, 2023, 140325, (ISSN 1385-8947). – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140325.

18. Xiaowan Liu Methane hydrate formation in the SiC foam ceramics packed reactor in presence of βcyclodextrin / Xiaowan Liu, Linqing Tian, Guozhong Wu // To cite this article: Xiaowan Liu et al 2019 IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 295 032080. – Режим доступу: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/295/3/032080/pdf

19. Ultra-rapid uptake and the highly stable storage of methane as combustible ice / Gaurav Bhattacharjee, Marcus N. Goh, Sonia E. K. Arumuganainar, Ye Zhang, Praveen Linga // Energy & Environmental Science, 2020, 13, 4946-4961. – Режим доступу: https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2020/ee/d0ee02315a

20. Meng-Ting Sun Graphene-Based Kinetic Promotion of Gas Hydrate Formation / Meng-Ting Sun, Guo-Dong Zhang, Fei Wang // Sec. Chemical Physics and Physical Chemistry, Volume 8, 2020, 481. – Режим доступу: https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2020.00481/full#SM1

21. Tetrafluoroethane (R134a) hydrate formation within variable volume reactor accompanied by evaporation and condensation / K. Jeong ; Y. S. Choo; H. J. Hong ; Y. S. Yoon; M. H. Song // Rev. Sci. Instrum. 86, 035102 (2015) https://doi.org/10.1063/1.4913650

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

23. Rapid nucleation and growth of tetrafluoroethane hydrate in the cyclic process of boiling–condensation . – Режим доступу: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S036054422201550X

24. Мелешкін А. В., Сагідуллін А. К., Місюра С. Ю. та ін. Фазова рівновага для гідрату гідрофторвуглецю R134a. Гідратне опріснення розчину солі NaCl. Дж. Енгін. Термофіз. 33, 652–662 (2024). https://doi.org/10.1134/S1810232824030172

25. Abdullah Kendoush The growth rate of gas hydrate from refrigerant R12/ Abdullah Kendoush, Khalid A. Joudi, Najim A. Jassim // Experimental Thermal and Fluid Science 30(7). 2006. DOI:10.1016/j.expthermflusci.2006.01.009 https://www.researchgate.net/publication/228513588_The_growth_rate_of_gas_hydrate_from_refrigerant_R12

26. Chang-Yu Sun R12 hydrate formation kinetics based on laser light scattering technique 2003Science in China Series B Chemistry 46(5):487-494 DOI:10.1360/03yb0057

27. Synthesis of mixed methane-ethylene hydrate with ice powder. – Режим доступу: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S266651902200022X
28. B. Kutnyi Results of experimental studies into the dynamics of mass-exchange processes during synthesis of propane hydrate. / Kutnyi B., Pavlenko A., Holik Y. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 4. 2019. – P.16-24. – Режим доступу: https://journals.uran.ua/eejet/article/view/174555
29. A. Pavlenko A study of phase transition processes features in liquid-gas systems / Pavlenko A., Kutnyi B., Abdullah N. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 4/5 (88) 2017. P. 43–50. – Режим доступу: https://journals.uran.ua/eejet/article/view/108535
30. Розроблення методу підвищення технологічної та екологічної ефективності видобування газу з гідратних родовищ. – Режим доступу: https://media.neliti.com/media/publications/306735-a-method-developed-to-increase-technolog-77b245f1.pdf
31. New hydrate formation methods in a liquid-gas medium. – Режим доступу: https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC5241679/
32. Аналіз основних умов утворення зон можливого гідратоутворення. – Режим доступу: http://elar.nung.edu.ua/bitstream/123456789/5967/1/6567p.pdf

ДОДАТКИ

Додаток А

Теплофізичні характеристики холодоагента R134a у стані насичення

t, °C	c_p', кДж/(кг·К)	c_p'', кДж/(кг·К)	$\lambda' \cdot 10^4$, Вт/(м·К)	$\lambda'' \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	$\eta' \cdot 10^6$, Па·с	$\eta'' \cdot 10^6$, Па·с	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м
–100	1,1842	0,5932	1370	–	981	–	–
–90	1,1892	0,6473	1330	–	820	–	–
–80	1,1981	0,6416	1285	–	691	–	–
–70	1,2096	0,6665	1245	7,47	586	–	–
–60	1,2230	0,6923	1204	8,02	499	–	–
–50	1,2380	0,7196	1163	8,60	415	–	–
–40	1,2546	0,7490	1120	9,19	334	–	17,60
–30	1,2728	0,7808	1077	9,82	278	9,71	16,04
–20	1,2930	0,8155	1030	10,5	226	10,16	14,51
–10	1,3155	0,8543	983	11,2	199	10,59	13,01
0	1,3410	0,8972	943	11,9	169	11,02	11,56
10	1,3703	0,9454	920	12,7	149	11,46	10,14
20	1,4048	1,0006	860	13,5	135	11,91	8,76
30	1,4464	1,0654	820	14,4	122	12,38	7,42
40	1,4984	1,1445	781	15,4	109	12,89	6,13
50	1,5661	1,2460	742	16,5	96	13,47	4,89
60	1,6601	1,3868	704	17,7	80	14,15	3,72
70	1,8039	1,6050	662	19,2	69	15,04	2,61
80	2,0648	2,0122	625	23,6	–	16,31	1,60

Загальна характеристика холодильних агентів

Хладагент	Химическая формула	M, кг/кмоль	$T_{нк}$, К	$T_{кр}$, К	$p_{кр}$, МПа	$\rho_{кр}$, кг/м^3	R, кДж/(кг · К)
R11	$CFCl_3$	137,368	296,95	471,15	4,381	570,2	0,06053
R12	CF_2Cl_2	120,914	243,35	385,15	4,131	533,2	0,06876
R22	CHF_2Cl	86,469	232,35	369,28	4,986	512,8	0,09616
R23	CHF_3	70,014	191,05	299,09	4,835	525,1	0,11876
R32	CH_2F_2	52,024	221,45	351,25	5,780	424,65	0,15981
R113	$C_2F_3Cl_3$	187,376	320,75	487,30	3,414	576,4	0,04437
R123	$C_2HF_3Cl_2$	152,931	301,05	456,85	3,67	553,0	0,05436
R125	C_2HF_5	120,022	225,05	339,45	3,63	529,0	0,06927
R134a	$C_2H_2F_4$	102,031	247,05	374,25	4,06	538,5	0,08148
R152a	$C_2H_4F_2$	66,051	249,15	386,45	4,52	365,0	0,12587
RC318	C_4F_8	200,031	267,18	388,47	2,780	549,9	0,04156
R290	C_3H_8	44,094	231,05	369,95	4,264	225,0	0,18856
R600a изобутан	C_4H_{10}	58,12	261,35	408,15	3,65	–	0,14305
R744 (диоксид углерода)	CO_2	44,011	194,76	304,20	7,383	468,0	0,18892
R717 (аммиак)	NH_3	17,03	239,85	406,15	11,42	235,0	0,48816
R718 (вода)	H_2O	18,02	373,15	647,35	22,10	512,8	0,46138

Фізичні властивості фреону R134a

Тиск пари, густина і поверхневий натяг на лінії рівноваги рідина-газ

t, °C	*p*, МПа	ϱ′, кг/м^3	ϱ″, кг/м^3	σ, мН/м
-70	0,0077	1453	0,470	23,1
-60	0,0155	1424	0,902	21,4
-50	0,0289	1395	1,615	19,8
-40	0,0506	1366	2,727	18,2
-30	0,0838	1336	4,382	16,6
-20	0,1325	1306	6,745	15,1
-10	0,2010	1276	10,01	13,6
0	0,2939	1244	14,41	12,1
10	0,4165	1211	20,21	10,7
20	0,5741	1178	27,74	9,24
30	0,7725	1142	37,41	7,86
40	1,018	1105	49,80	6,52
50	1,317	1064	65,69	5,22
60	1,677	1020	86,33	3,98
70	2,108	969,8	113,8	2,81
80	2,619	909,6	152,5	1,75
90	3,225	828,8	213,5	0,83
100	3,942	720,1	378,0	0,10

- Відносна молекулярна маса 102,031
- Температура плавлення, °C -101
- Температура кипіння, °C -26,5
- Критична температура, °C 101,5
- Критичний тиск, МПа 4,06
- Критична густина, кг/м^3 538,5

Калотичні властивості на лінії рівноваги рідина -пар

t, °C	*r*, кДж/кг	*h´*, кДж/кг	*h"*, кДж/кг	*s´*, кДж/(кг·К)	*s"*, кДж/(кг·К)	c'_p, кДж/(кг·К)	c''_p, кДж/(кг·К)
-70	244,2	300,2	544,4	3,0568	4,2624	1,246	0,664
-60	238,1	312,7	550,8	3,1171	4,2370	1,264	0,688
-50	231,8	325,5	557,3	3,1754	4,2167	1,279	0,713
-40	225,5	338,3	563,8	3,2318	4,2006	1,294	0,739
-30	219,0	351,3	570,3	3,2863	4,1880	1,308	0,767
-20	212,3	364,5	576,8	3,3393	4,1782	1,323	0,796
-10	205,3	377,8	583,1	3,3907	4,1706	1,339	0,829
0	197,9	391,4	589,3	3,4408	4,1649	1,358	0,864
10	190,1	405,1	595,2	3,4898	4,1606	1,380	0,904
20	181,9	419,0	600,9	3,5377	4,1572	1,406	0,949
30	172,9	433,2	606,2	3,5849	4,1544	1,439	1,002
40	163,2	447,8	611,0	3,6314	4,1518	1,482	1,066
50	152,5	462,8	615,3	3,6777	4,1488	1,537	1,149
60	140,4	478,4	618,8	3,7241	4,1448	1,618	1,262
70	126,3	494,7	621,1	3,7712	4,1387	1,747	1,438
80	109,1	512,3	621,5	3,8208	4,1287	1,989	1,773
90	85,8	532,3	618,1	3,8741	4,1100	2,649	2,747
100	53,6	545,1	598,7	3,8934	4,0503	-	-

В’язкість та теплопровідність на лінії рівноваги рідина-пар

t, °C	η´, мкПа·с	η”, мкПа·с	λ´, мВт/(м·К)	λ”, мВт/(м·К)
-70	781	8,03	128,6	7,47
-60	664	8,43	122,0	8,02
-50	570	8,84	115,9	8,60
-40	492	9,25	110,4	9,19
-30	425	9,74	105,2	9,82
-20	369	10,2	100,3	10,5
-10	322	10,7	95,7	11,2
0	282	11,2	91,3	11,9
10	249	11,7	87,1	12,7
20	220	12,2	83,1	13,5
30	195	12,7	79,1	14,4
40	172	13,2	75,1	15,4
50	152	13,8	71,1	16,5
60	134	14,5	67,1	17,7
70	116	15,3	62,8	19,2
80	99,5	16,5	61,8	23,6
90	82,2	18,4	61,3	31,3
100	61,9	21,7	-	-

Інші фізичні властивості

- Стандартна теплота утворення ΔH_{298}, кДж/моль – 923;
- Теплота випаровування при температурі кипіння, кДж/моль 21,26;
- Дипольний момент, Кл·м $6{,}865 \cdot 10^{-3}$.

Таблиця 2

Хладагент	Коэффициент динамической вязкости газообразного хладагента $\eta \cdot 10^6$ (Па · с), при $p \approx 0{,}1$ МПа и температуре, К					
	240	280	300	320	360	400
R32	10,7	12,2	13,0	13,7	15,3	16,8
R123	–	–	10,8	11,5	13,0	14,5
R124	–	11,0	11,8	12,6	14,2	15,8
R125	10,8	12,5	13,2	14,0	15,6	17,2
R134a	9,7	11,2	11,9	12,6	14,1	15,5
R143a	9,2	10,6	11,3	12,0	13,4	14,8

Таблиця 3

Хладагент	Коэффициент атмосферной теплопроводности газообразного хладагента $\lambda \cdot 10^4$ [Вт/(м · К)] при температуре, К					
	240	280	300	320	360	400
R32	81	111	125	141	172	203
R123	–	–	95	106	128	150
R124	–	101	113	126	152	179
R125	96	124	139	153	183	214
R134a	94	122	136	151	181	212
R143a	82	111	126	142	174	206

Теплофізичні властивості насиченої рідини холодоагента R22

t, °C	p, МПа	ρ', кг/м³	c_p, кДж/(кг·К)	λ, Вт/(м·К)	$a \cdot 10^7$, м²/с	$\mu \cdot 10^4$, Па·с	$\nu \cdot 10^7$, м²/с	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	$\beta \cdot 10^4$, К⁻¹	Pr
–80	0,01033	1517	1,073	0,1290	0,792	–	–	24,8	12,9	–
–70	0,02042	1490	1,078	0,1244	0,774	–	–	23,2	14,1	–
–60	0,03747	1465	1,085	0,1199	0,755	4,14	2,83	21,5	15,3	3,75
–50	0,06453	1435	1,094	0,1151	0,734	3,78	2,63	19,9	16,8	3,58
–40	0,1053	1406	1,104	0,1108	0,714	3,49	2,48	18,2	18,4	3,47
–30	0,164	1377	1,116	0,1064	0,692	3,24	2,35	16,6	20,1	3,40
–20	0,2455	1347	1,130	0,1021	0,671	3,02	2,24	15,0	22,1	3,34
–10	0,355	1315	1,147	0,0977	0,648	2,83	2,15	13,3	24,1	3,32
0	0,4981	1282	1,167	0,0934	0,624	2,67	2,08	11,7	26,3	3,33
10	0,6809	1248	1,193	0,0892	0,599	2,53	2,03	10,2	29,1	3,39
20	0,9097	1211	1,226	0,0849	0,572	2,40	1,98	8,7	32,7	3,46
30	1,1913	1172	1,266	0,0807	0,543	2,29	1,95	7,2	37,7	3,59
40	1,5327	1130	1,330	0,0766	0,509	2,19	1,94	5,8	44,9	3,81
50	1,9418	1083	1,416	0,0722	0,471	2,10	1,94	4,5	55,0	4,12
60	2,4267	1031	1,546	0,0679	0,426	–	–	3,3	69,6	–
70	2,9971	970,2	1,764	0,0633	0,370	–	–	2,1	–	–
80	3,664	894,1	2,215	0,0583	0,294	–	–	1,1	–	–

Теплофізичні властивості сухої насиченої пари холодоагенту R22

t, °C	p, МПа	ρ'', кг/м³	r, кДж/кг	c_p, кДж/(кг·К)	$\lambda \cdot 10^5$, Вт/(м·К)	$a \cdot 10^6$, м²/с	$\mu \cdot 10^6$, Па·с	$\nu \cdot 10^6$, м²/с	Pr
–80	0,01033	0,5603	257,4	0,531	0,48	16,13	8,59	15,33	0,95
–70	0,02042	1,058	251,5	0,550	0,54	9,28	9,18	8,68	0,94
–60	0,03747	1,863	245,5	0,571	0,60	5,64	9,59	5,15	0,91
–50	0,06453	3,092	239,4	0,592	0,66	3,60	9,99	3,23	0,90
–40	0,1053	4,884	233,0	0,619	0,72	2,38	10,30	2,15	0,90
–30	0,164	7,398	226,4	0,648	0,78	1,63	10,88	1,47	0,90
–20	0,2455	10,82	219,5	0,679	0,84	1,14	11,25	1,04	0,91
–10	0,355	15,36	212,2	0,714	0,90	0,821	11,72	0,763	0,93
0	0,4981	21,28	204,4	0,754	0,97	0,604	11,98	0,563	0,93
10	0,6809	28,87	196,1	0,801	1,05	0,454	12,25	0,424	0,93
20	0,9097	38,53	187,1	0,856	1,13	0,343	12,63	0,329	0,96
30	1,1913	50,76	177,3	0,924	1,23	0,262	12,84	0,253	0,96
40	1,5327	66,35	166,4	1,010	1,34	0,200	13,18	0,199	0,99
50	1,9418	86,02	154,1	1,126	1,47	0,152	13,60	0,158	1,04
60	2,4267	111,7	139,9	1,299	1,63	0,112	13,96	0,125	1,12
70	2,9971	146,3	122,8	1,594	1,84	0,079	14,15	0,0967	1,22
80	3,664	196,2	101,1	2,245	2,13	0,048	14,35	0,0731	1,51

T°,C	Давление, МПа	Плотность, кг/м³		Удельный объем, м³/кг		Энтальпия, кДж/кг		Энтропия, кДж/(кг°К)		Теплоемкость Ср, кДж/(кг° К)		Показатель адиабаты = Ср /Cv	Скорость звука, м/с		Вязкость абс., мПа°с=сПуаз		Теплопроводность мВт/(м° К)		Поверхностное натяжение, мН/м	T,°C
		Жидкость	Пар	Жидкость	Пар	Жидкость	Пар	Жидкость	Пар	Жидкость	Пар	Пар	Жидкость	Пар	Жидкость	Пар	Жидкость	Пар		
– 103.30a	0,00039	1591,1	35,4960	71,46	334,94	0,4126	1,9639	1,184	0,585	1,164	1120	126,8	2175,0	6,46	145,2	3,08	28,07	– 103.30
–100	0,00056	1582,4	25,1930	75,36	336,85	0,4354	1,9456	1,184	0,593	1,162	1103	127,9	1893,0	6,60	143,2	3,34	27,50	–100
–90	0,00152	1555,8	9,7698	87,23	342,76	0,5020	1,8972	1,189	0,617	1,156	1052	131,0	1339,0	7,03	137,3	4,15	25,79	–90
–80	0,00367	1529,0	4,2682	99,16	348,83	0,5654	1,8580	1,198	0,642	1,151	1002	134,0	1018,0	7,46	131,5	4,95	24,10	–80
–70	0,00798	1501,9	2,0590	111,20	355,02	0,6262	1,8264	1,210	0,667	1,148	952	136,8	809,2	7,89	126,0	5,75	22,44	–70
–60	0,01591	1474,3	1,0790	123,36	361,31	0,6846	1,8010	1,223	0,692	1,146	903	139,4	663,1	8,30	120,7	6,56	20,80	–60
–50	0,02945	1446,3	0,60620	135,67	367,65	0,7410	1,7806	1,238	0,720	1,146	855	141,7	555,1	8,72	115,6	7,36	19,18	–50
–40	0,05121	1417,7	0,36108	148,14	374,00	0,7956	1,7643	1,255	0,749	1,148	807	143,6	472,2	9,12	110,6	8,17	17,60	–40
–30	0,08438	1388,4	0,22594	160,79	380,32	0,8486	1,7515	1,273	0,781	1,152	760	145,2	406,4	9,52	105,8	8,99	16,04	–30
–28	0,09270	1382,4	0,20680	163,34	381,57	0,8591	1,7492	1,277	0,788	1,153	751	145,4	394,9	9,60	104,8	9,15	15,73	–28
–26.07b	0,10133	1376,7	0,19018	165,81	382,78	0,8690	1,7472	1,281	0,794	1,154	742	145,7	384,2	9,68	103,9	9,31	15,44	–26.07
–26	0,10167	1376,5	0,18958	165,90	382,82	0,8694	1,7471	1,281	0,794	1,154	742	145,7	383,8	9,68	103,9	9,32	15,43	–26
–24	0,11130	1370,4	0,17407	168,47	384,07	0,8798	1,7451	1,285	0,801	1,155	732	145,9	373,1	9,77	102,9	9,48	15,12	–24
–22	0,12165	1364,4	0,16006	171,05	385,32	0,8900	1,7432	1,289	0,809	1,156	723	146,1	362,9	9,85	102,0	9,65	14,82	–22
–20	0,13273	1358,3	0,14739	173,64	386,55	0,9002	1,7413	1,293	0,816	1,158	714	146,3	353,0	9,92	101,1	9,82	14,51	–20
–18	0,14460	1352,1	0,13592	176,23	387,79	0,9104	1,7396	1,297	0,823	1,159	705	146,4	343,5	10,01	100,1	9,98	14,21	–18
–16	0,15728	1345,9	0,12551	178,83	389,02	0,9205	1,7379	1,302	0,831	1,161	695	146,6	334,3	10,09	99,2	10,15	13,91	–16
–14	0,17082	1339,7	0,11605	181,44	390,24	0,9306	1,7363	1,306	0,838	1,163	686	146,7	325,4	10,17	98,3	10,32	13,61	–14
–12	0,18524	1333,4	0,10744	184,07	391,46	0,9407	1,7348	1,311	0,846	1,165	677	146,8	316,9	10,25	97,4	10,49	13,32	–12
–10	0,20060	1327,1	0,09959	186,70	392,66	0,9506	1,7334	1,316	0,854	1,167	668	146,9	308,6	10,33	96,5	10,66	13,02	–10
–8	0,21693	1320,8	0,09242	189,34	393,87	0,9606	1,7320	1,320	0,863	1,169	658	146,9	300,6	10,41	95,6	10,83	12,72	–8
–6	0,23428	1314,3	0,08587	191,99	395,06	0,9705	1,7307	1,325	0,871	1,171	649	147,0	292,9	10,49	94,7	11,00	12,43	–6
–4	0,25268	1307,9	0,07987	194,65	396,25	0,9804	1,7294	1,330	0,880	1,174	640	147,0	285,4	10,57	93,8	11,17	12,14	–4
–2	0,27217	1301,4	0,07436	197,32	397,43	0,9902	1,7282	1,336	0,888	1,176	631	147,0	278,1	10,65	92,9	11,34	11,85	–2

0	0,29280	1294,8	0,06931	200,00	398,60	1,0000	1,7271	1,341	0,897	1,179	622	146,9	271,1	10,73	92,0	11,51	11,56	0
2	0,31462	1288,1	0,06466	202,69	399,77	1,0098	1,7260	1,347	0,906	1,182	612	146,9	264,3	10,81	91,1	11,69	11,27	2
4	0,33766	1281,4	0,06039	205,40	400,92	1,0195	1,7250	1,352	0,916	1,185	603	146,8	257,6	10,90	90,2	11,86	10,99	4
6	0,36198	1274,7	0,05644	208,11	402,06	1,0292	1,7240	1,358	0,925	1,189	594	146,7	251,2	10,98	89,4	12,04	10,70	6
8	0,38761	1267,9	0,05280	210,84	403,20	1,0388	1,7230	1,364	0,935	1,192	585	146,5	244,9	11,06	88,5	12,22	10,42	8
10	0,41461	1261,0	0,04944	213,58	404,32	1,0485	1,7221	1,370	0,945	1,196	576	146,4	238,8	11,15	87,6	12,40	10,14	10
12	0,44301	1254,0	0,04633	216,33	405,43	1,0581	1,7212	1,377	0,956	1,200	566	146,2	232,9	11,23	86,7	12,58	9,86	12
14	0,47288	1246,9	0,04345	219,09	406,53	1,0677	1,7204	1,383	0,967	1,204	557	146,0	227,1	11,32	85,9	12,77	9,58	14
16	0,50425	1239,8	0,04078	221,87	407,61	1,0772	1,7196	1,390	0,978	1,209	548	145,7	221,5	11,40	85,0	12,95	9,30	16
18	0,53718	1232,6	0,03830	224,66	408,69	1,0867	1,7188	1,397	0,989	1,214	539	145,5	216,0	11,49	84,1	13,14	9,03	18
20	0,57171	1225,3	0,03600	227,47	409,75	1,0962	1,7180	1,405	1,001	1,219	530	145,1	210,7	11,58	83,3	13,33	8,76	20
22	0,60789	1218,0	0,03385	230,29	410,79	1,1057	1,7173	1,413	1,013	1,224	520	144,8	205,5	11,67	82,4	13,53	8,48	22
24	0,64578	1210,5	0,03186	233,12	411,82	1,1152	1,7166	1,421	1,025	1,230	511	144,5	200,4	11,76	81,6	13,72	8,21	24
26	0,68543	1202,9	0,03000	235,97	412,84	1,1246	1,7159	1,429	1,038	1,236	502	144,1	195,4	11,85	80,7	13,92	7,95	26
28	0,72688	1195,2	0,02826	238,84	413,84	1,1341	1,7152	1,437	1,052	1,243	493	143,6	190,5	11,95	79,8	14,13	7,68	28
30	0,77020	1187,5	0,02664	241,72	414,82	1,1435	1,7145	1,446	1,065	1,249	483	143,2	185,8	12,04	79,0	14,33	7,42	30
32	0,81543	1179,6	0,02513	244,62	415,78	1,1529	1,7138	1,456	1,080	1,257	474	142,7	181,1	12,14	78,1	14,54	7,15	32
34	0,86263	1171,6	0,02371	247,54	416,72	1,1623	1,7131	1,466	1,095	1,265	465	142,1	176,6	12,24	77,3	14,76	6,89	34
36	0,91185	1163,4	0,02238	250,48	417,65	1,1717	1,7124	1,476	1,111	1,273	455	141,6	172,1	12,34	76,4	14,98	6,64	36
38	0,96315	1155,1	0,02113	253,43	418,55	1,1811	1,7118	1,487	1,127	1,282	446	141,0	167,7	12,44	75,6	15,21	6,38	38
40	1,0166	1146,7	0,01997	256,41	419,43	1,1905	1,7111	1,498	1,145	1,292	436	140,3	163,4	12,55	74,7	15,44	6,13	40
42	1,0722	1138,2	0,01887	259,41	420,28	1,1999	1,7103	1,510	1,163	1,303	427	139,7	159,2	12,65	73,9	15,68	5,88	42
44	1,1301	1129,5	0,01784	262,43	421,11	1,2092	1,7096	1,523	1,182	1,314	418	138,9	155,1	12,76	73,0	15,93	5,63	44
46	1,1903	1120,6	0,01687	265,47	421,92	1,2186	1,7089	1,537	1,202	1,326	408	138,2	151,0	12,88	72,1	16,18	5,38	46
48	1,2529	1111,5	0,01595	268,53	422,69	1,2280	1,7081	1,551	1,223	1,339	399	137,4	147,0	13,00	71,3	16,45	5,13	48
50	1,3179	1102,3	0,01509	271,62	423,44	1,2375	1,7072	1,566	1,246	1,354	389	136,6	143,1	13,12	70,4	16,72	4,89	50
52	1,3854	1092,9	0,01428	274,74	424,15	1,2469	1,7064	1,582	1,270	1,369	379	135,7	139,2	13,24	69,6	17,01	4,65	52
54	1,4555	1083,2	0,01351	277,89	424,83	1,2563	1,7055	1,600	1,296	1,386	370	134,7	135,4	13,37	68,7	17,31	4,41	54

```
'Розрахунок тепломасообмінних процесів насадки для синтезу газогідрату
'Дослідження газової суміші

DECLARE SUB Baza ()

'Гідравліка
DECLARE SUB soave (T!, P!, rog!)
DECLARE SUB Gidrawl (P1!, P2!, Vg!, rog!, d!, l!)
DECLARE SUB exper (t01!, P01!)
DECLARE SUB soplo (P1!, P2!, rog!, V1!, V2!, Tg1!, Tg2!)
DECLARE SUB zvugenna (P1!, P2!, rog!, Vg!, T1!, T2!)
DECLARE SUB trubka (P1!, P2!, rog!, Vg!, T1!, T2!)

'Теплообмін
DECLARE SUB Alfa1 (Vg!, Tg!, d!, A1!)
DECLARE SUB Alfa2 (t0!, Tr!, dz!, A2!)
DECLARE SUB teplo (A1!, A2!, d!, dz!, Last!, Tg1!, Tr!, dl!, Tg2!, P1!,
P2!, Gpb!, Gpp!)

'Масообмін
DECLARE SUB Massob (Pg!, Tg!, dQ, Gpb!, Gpp!)
DEF FNDT (K1, K2, K3, K4) = (K1 + 2 * K2 + 2 * K3 + K4) / 6

'тиск насичення
'DEF FNP0 (T2) = 10 ^ (6 + .006 * (18 + T2 - 273) ^ 1.5)'метан
'DEF FNP0 (T2) = 10 ^ (5 + .0555 * (13 + T2 - 273))'етан
DEF FNP01 (T2) = 459860 * EXP(.0306 * (T2 - 273))'пропан
'DEF FNP02 (T2) = 100500 * EXP(.0366 * T2) 'н-бутан
DEF FNP02 (T2) = 11.713 * EXP(.0369 * T2) 'тетрафторетан
'DEF FNP0 (T2) = 10 ^ (5 + .083 * (0.35 + T2 - 273))'ізобутан
'DEF FNP0 (T2) = 10 ^ (5 + .067 * (15 + T2 - 273))'CO2
'DEF FNP0 (T2) = 10 ^ (5 + .045 * (T2 - 273))'H2S

DIM SHARED Xp, Gg, ropg, robg, Z1, Z2
DIM SHARED Lg1, mug1, ny1, Pr1, Tkg1, Pkg1, wg1, cg1, kap, rfp
DIM SHARED Lg2, mug2, ny2, Pr2, Tkg2, Pkg2, wg2, cg2, kab, rfb

an1$ = "Sopl.dat"

'Открытие рабочих файлов
OPEN an1$ FOR OUTPUT AS #1

'Пропан-тетрафторетан
'задання концентрації
t01 = 16 'Температура навколишнього середовища
P01 = (5! + 1) * 101325  ' тиск газу в балоні при 0 витратах

'Вихідні дані
Patm = 101325 'тиск атмосферний
Tg = 273 + 10 'Температура газу на вході в т\о
Tr = 273 + 0  'Температура рідини в реакторі
Pg1 = (5 + 1) * Patm 'початковий тиск газу абсолютний
Pr = (4.5 + 1) * Patm 'тиск в реакторі абсолютний

Lvg = .07 / 1000  'обэмні витрати газу

210
exper t01, P01' Концентрація пропану в суміші
rog = 2'початкова густина газу
dz = .635 / 1000    ' зовнішній діаметр трубки
```

```
d = .365 / 1000 ' внутрішній діаметр трубки
l = 9 / 1000 ' загальна довжина трубки
liz = 7.5 / 1000'довжина ізольованої частини трубки
Last = 15'теплопровідність трубки
Tn = 273 + t01' температура навколишнього середовища


CLS 'початок розрахунку
COLOR 10
PRINT USING "Склад газу: Пропан ##.#% R134a ##.#%"; Xp * 100; (1 - Xp) *
100
PRINT USING "Температури: tgaz=###.# C| treak=###.# C| tzov=##.# C"; Tg -
273; Tr - 273; Tn - 273
PRINT USING "Тиски: Pgaz=######## Па| Preak=######## Па| PgMax=########
Па"; Pg1; Pr; P01
PRINT USING "Дані по T/o: dz=#.## мм |dv=#.## мм |l=###.# мм |liz=##.#
мм"; dz * 1000; d * 1000; l * 1000; liz * 1000

PRINT #1, USING "Sklad gazu: Propan ##.#% R134a ##.#%"; Xp * 100; (1 - Xp)
* 100
PRINT #1, USING "Temperaturu: tgaz=###.# C| treak=###.# C| tzov=##.# C";
Tg - 273; Tr - 273; Tn - 273
PRINT #1, USING "Tusku: Pgaz=######## Pa| Preak=######## Pa|
PgMax=######## Pa"; Pg1; Pr; P01
PRINT #1, USING "Dani po T/o: dz=#.## mm |dv=#.## mm |l=###.# mm |liz=##.#
mm"; dz * 1000; d * 1000; l * 1000; liz * 1000

COLOR 7
'PRINT
'PRINT #1, USING "Propan tg=###.## tr=###.## Pg=######## Pr=########
Xp=#.## "; Tg - 273; Tr - 273; Pg1; Pr; Xp

Baza
FOR i = 1 TO 5
 soave Tn, Patm, rog
NEXT i
roga = rog
Gg = Lvg * rog' масові витрати газу
Gpb = 0 'масові витрати рідкого R134a
Gpp = 0 'масові витрати рідкого пропану
FOR i = 1 TO 5
 soave Tg, Pg1, rog
NEXT i
PRINT USING "Gg=#.##### г/с, rg(атм)=##.# кг/м3, rg=##.# кг/м3"; Gg *
1000; roga; rog
PRINT #1, USING "Gg=#.##### g/s, rg(atm)=##.# kg/m3, rg=##.# kg/m3"; Gg *
1000; roga; rog

COLOR 10:
PRINT "Раптове звуження":
PRINT #1, USING "Raptove zvugenna #"; 0
COLOR 7
dl = l / 10:
Gidrawl Pg1, Pg12, Vg, rog, d, dl
zvugenna Pg1, Pg2, rog, Vg, Tg, Tg1
c = cg1 * Xp + cg2 * (1 - Xp)
dQ = (Tg - Tg1) * c * Gg
Massob Pg2, Tg2, dQ, Gpb, Gpp

COLOR 10:
PRINT "Теплообмінна трубка:":
PRINT #1, USING "Teploobminna trubka #"; 0
COLOR 7
```

```
 Pg11 = Pg2: t0 = (Tg1 + Tr) / 2: L1 = 0
Alfa2 t0, Tr, dz, A2
FOR i = 1 TO 10
 L1 = L1 + dl
 Gidrawl Pg11, Pg12, Vg, rog, d, dl
 soave Tg1, Pg12, rog
 Alfa1 Vg, Tg1, d, A1
 IF L1 < liz THEN Last1 = Last / 100 ELSE Last1 = Last
 teplo A1, A2, d, dz, Last1, Tg1, Tr, dl, Tg2, Pg11, Pg12, Gpb, Gpp
 Pg11 = Pg12
NEXT i

COLOR 10: PRINT "Насадка- ";
PRINT #1, USING "Nasadka- trubka #"; 0
'soplo Pg11, Pr, rog, Vg, Vvux, Tg1, Tg2: Pg12 = Pr
trubka Pg11, Pg12, rog, Vg, Tg1, Tg2: Vvux = Vg

IF Vvux = Vg THEN PRINT "трубка" ELSE PRINT "сопло"
COLOR 7
c = cg1 * Xp + cg2 * (1 - Xp)
dQ = (Tg1 - Tg2) * c * Gg
Massob Pg12, Tg2, dQ, Gpb, Gpp
PRINT USING "Vg=###.# м/с, Tg=###.# C"; Vvux; Tg2 - 273
PRINT #1, USING "Vg=###.# m/c, Tg=###.# C"; Vvux; Tg2 - 273

COLOR 10: PRINT "Реактор ";
PRINT #1, USING "Reaktor #"; 0
COLOR 7
c = cg1 * Xp + cg2 * (1 - Xp)
dQ = (Tg2 - Tr) * c * Gg
Massob Pr, Tr, dQ, Gpb, Gpp
INPUT "tzov="; t01
Pr = Pg12: GOTO 210
END

SUB Alfa1 (Vg, Tg, d, A1)
Pr = Pr1 * Xp + Pr2 * (1 - Xp)
Nyg = ny1 * Xp + ny2 * (1 - Xp)
Lg = Lg1 * Xp + Lg2 * (1 - Xp)
Re = Vg * d / Nyg
Ny = .021 * Re ^ .8 * Pr ^ .43
A1 = Ny * Lg / d
END SUB

SUB Alfa2 (t0, Tr, dz, A2)
'вода
Nyv = 1.52E-06: Prv = 9.52: Lr = .575
GrPr = 9.81 * dz ^ 3 * .000053 * (t0 - Tr) / Nyv ^ 2 * Prv
IF GrPr < 500 THEN A2 = 1.18 * Lr / dz * GrPr ^ .125: GOTO 20
IF GrPr > 2E+07 THEN A2 = .135 * Lr / dz * GrPr ^ .33: GOTO 20
A2 = .54 * Lr / dz * GrPr ^ .25' Коеф теплообміну трубка-вода
20

END SUB

SUB Baza

'Метан
'Lg = .031 ' Теплопровідність газу
'mug = .016 ' Молекулярна маса газу
'Ny = 1.4374E-05: Pr = .734'вязкість, Прандтль
'Tkg = 190.66'критична температура
'Pkg = 4.64 * 1000000'критичний тиск
```

```
'wg = .0101'факор ацентричності
'cg=2165.4' масова теплоэмність
'ka=?' коефіціэнт адіабати
'rf=1'теплота фазового переходу газ-рідина

'Етан
'Lg = .02: mug = .03007:Z = .86
'Ny = 4.2E-07: Pr = .746
'Tkg = 305.46: Pkg = 4.884 * 1000000:wg = .0986
'cg1 = 1647.1

'Пропан
Lg1 = .018: mug1 = .044097: Z1 = .95: ny1 = 5.3E-07: Pr1 = .762
Tkg1 = 369: Pkg1 = 4.225 * 1000000: wg1 = .1524
cg1 = 1549.5: kap = 1.13: rfp = 426768

'тетрафторетан
Lg2 = .013: mug2 = .102: Z2 = .98: ny2 = 7.6E-07: Pr2 = .93
Tkg2 = 374.25: Pkg2 = 4.06 * 1000000: wg2 = .201
cg2 = 897.2: kab = 1.179: rfb = 197900

'н-бутан
'Lg2 = .0161: mug2 = .058124: Z2 = .98: ny2 = 6.3E-07: Pr2 = .821
'Tkg2 = 425.1: Pkg2 = 3.797 * 1000000: wg2 = .201
'cg2 = 1591.8: kab = 1.108: rfb = 386602

'і-бутан
'Lg = 0.0161:mug = .058124:Z = .98
'Ny = 2.63E-06: Pr = .821
'Tkg = 408.1: Pkg = 3.647 * 1000000:wg =.201

'діоксид вуглецю
'Lgg = .5:Sigg = 1E-12:mgg = .289:Rogg = 1117
'rgg = 345000 '321000 без урах розчинення
'Lg = 0.0166:mug = .04401:Z = .97
'Dg = .138 / 10000 * (Tg / 273) ^ 1.8 * 101330 / Pg
'Ny = 2.63E-06: Pr = .821 ?
'Tkg = 304.26: Pkg = 7.386 * 1000000:wg =.231

'сірководень
'Tkg = 376.6: Pkg = 9.007 * 1000000:wg =.1

END SUB

SUB exper (t0, P0)
'по експериментальним даним
Pp = FNP01(t0 + 273)'пропан
Pb = FNP02(t0 + 273)'тетрафторетан
Xp = (P0 - Pb) / (Pp - Pb)
END SUB

SUB gidrat (rog, Ro0, B, Sigg, SSgg, mgg, Rogg, H)

K5 = 1 / mgg / Rogg
T = SSgg: GOSUB 80: K1 = k * H
T = SSgg + K1 / 2: GOSUB 80: K2 = k * H
T = SSgg + K2 / 2: GOSUB 80: K3 = k * H
T = SSgg + K3: GOSUB 80: K4 = k * H: GOTO 120
80  Mg = (rog - Ro0) / (1 / B + SSgg / Sigg)
k = Mg * K5
RETURN
120 SSgg = SSgg + FNDT(K1, K2, K3, K4)
```

```
END SUB

SUB Gidrawl (P1, P2, Vg, rog, d, l)
Ny = ny1 * Xp + ny2 * (1 - Xp)
Vg = 4 * Gg / (rog * 3.14 * d ^ 2)
Re = Vg * d / Ny
La = .11 * (.005 + 68 / Re) ^ .25
P2 = P1 - La * l / d * rog * Vg ^ 2 / 2
PRINT "P2="; P2; "Vg="; Vg; "Rog="; rog
PRINT #1, USING "P2=######## Vg=###.## Rog=##.###"; P2; Vg; rog
END SUB

SUB linExtr
'лінійний екстраполятор
X1 = t0: X2 = t0 + .1
T2 = X1: GOSUB 11: Y1 = T10

31 T2 = X2: GOSUB 11: Y2 = T10
IF ABS(T2 - T10) < .002 THEN t0 = T2: GOTO 21
k = (Y1 - Y2) / (X2 - X1): B1 = Y2 - k * X1: X1 = X2
Y1 = Y2: X2 = B1 / (1 + k)
GOTO 31

11
RETURN
21
100
X1 = t0: X2 = t0 + .1
T2 = X1: GOSUB 41: Y1 = T10
51 T2 = X2: GOSUB 41: Y2 = T10
IF ABS(T2 - T10) < .002 THEN t0 = T2: GOTO 52
k = (Y1 - Y2) / (X2 - X1): B1 = Y2 - k * X1: X1 = X2
Y1 = Y2: X2 = B1 / (1 + k)
GOTO 51

41
RETURN
52

END SUB

SUB Massob (Pg, Tg, dQ, Gpb, Gpp)
'масообмінні процеси

Pk1 = FNP01(Tg)'пропан
Pk2 = FNP02(Tg)'тетрафторетан
IF Pk2 < (1 - Xp) * Pg THEN GOSUB 300: GOSUB 310
IF Pk1 < Xp * Pg THEN GOSUB 200: GOSUB 220

GOTO 400

200 Ggp = Gg * ropg
IF dQ / rfp > Gg * ropg THEN dQ = dQ * .9: STOP: GOTO 200'доробити
Gpp = Gpp + dQ / rfp 'масові витрати рідкого пропану
Ggp = Ggp - Gpp: ropg = Ggp / Gg
Xp = mug2 / Z2 / (mug1 / Z1 * (1 / ropg - 1) + mug2 / Z2)
dQ = 0
RETURN

220
PRINT USING "Конденсація пропану G=#.##### г/с, Xp=##.# %"; Gpp * 1000; Xp
* 100
```

```
PRINT #1, USING "Kondensacia propanu G=#.##### g/s, Xp=##.# %"; Gpp *
1000; Xp * 100
RETURN


310
PRINT USING "Конденсація R134a G=#.##### г/с, Xp=##.# %"; Gpb * 1000; Xp *
100
PRINT #1, USING "Kondensacia R134a G=#.##### g/s, Xp=##.# %"; Gpb * 1000;
Xp * 100
RETURN

400
END SUB

SUB soave (T, P, rog)
Rm = 8.31441
A = 1 / (3 * (2 ^ .33 - 1) ^ 2): B = (2 ^ .33 - 1) / 3

wg = wg1: Tkg = Tkg1: Pkg = Pkg1: mug = mug1: rogi = rog * Xp
GOSUB 125: Z1 = Z
wg = wg2: Tkg = Tkg2: Pkg = Pkg2: mug = mug2: rogi = rog * (1 - Xp)
GOSUB 125: Z2 = Z
rog = P / Rm / T * (Xp * mug1 / Z1 + (1 - Xp) * mug2 / Z2)
ropg = Xp * mug1 / Z1 / (Xp * mug1 / Z1 + (1 - Xp) * mug2 / Z2)
robg = (1 - Xp) * mug2 / Z2 / (Xp * mug1 / Z1 + (1 - Xp) * mug2 / Z2)
GOTO 130

125
Vg = mug / rogi
W = .48 + 1.574 * wg - .176 * wg ^ 2
Fg = Tkg / T * (1 + W * (1 - SQR(T / Tkg))) ^ 2
bg = B * Rm * Tkg / Pkg
Z = Vg / (Vg - bg) - A * bg / (Vg + bg) * Fg
RETURN

130
END SUB

SUB soplo (P1, P2, rog, V1, V2, Tg1, Tg2)
k = kap * Xp + kab * (1 - Xp)
Pkr = P1 * (2 / (k + 1)) ^ (k / (k - 1))
IF P2 < Pkr THEN PRINT "Сопло в сверхкритическом режиме!!!": STOP
W1 = 1 / rog
A = 2 * k / (k - 1) * P1 * W1
B = 1 - (P2 / P1) ^ ((k - 1) / k)
V2 = SQR(A * B + V1 ^ 2)
Tg2 = Tg1 * (P2 / P1) ^ ((k - 1) / k)
END SUB

SUB teplo (A1, A2, d, dz, Last, Tg1, Tr, dl, Tg2, P1, P2, Gpb, Gpp)
 c = cg1 * Xp + cg2 * (1 - Xp)
dQ = (Tg1 - Tg3) * c * Gg
 Massob P2, Tg3, dQ, Gpb, Gpp
 IF dQ > 0 THEN Tg1 = Tg3

END SUB

SUB trubka (P1, P2, rog, Vg, T1, T2)
k = kap * Xp + kab * (1 - Xp)
P2 = P1 - .5 * Vg ^ 2 * rog
T2 = T1 * (P2 / P1) ^ ((k - 1) / k)
```

```
END SUB

SUB zvugenna (P1, P2, rog, Vg, T1, T2)
k = kap * Xp + kab * (1 - Xp)
P2 = P1 - .25 * Vg ^ 2 * rog
T2 = T1 * (P2 / P1) ^ ((k - 1) / k)
END SUB
```