

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ГАЗУ

**КЛИМЕНКО ВАСИЛЬ ВАСИЛЬОВИЧ**

УДК 536. 24 (763) : 548. 5: 621. 56

**НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ ОСНОВИ ГАЗОГІДРАТНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ  
(ТЕРМОДИНАМІКА ТА КІНЕТИКА ПРОЦЕСІВ, СХЕМНІ РІШЕННЯ)**

Спеціальність 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова  
теплоенергетика

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Київ – 2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Одеській державній академії холоду та Полтавському національному технічному університеті ім. Юрія Кондратюка Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**Жовтянський Віктор Андрійович**,  
Інститут газу Національної академії наук України,  
заступник директора з наукової роботи

доктор технічних наук, професор  
**Мазур Віктор Олександрович**,  
Одеська державна академія холоду,  
завідувач кафедри технічної термодинаміки

доктор технічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Іваницький Георгій Костянтинович**,  
Інститут технічної теплофізики  
Національної академії наук України,  
провідний науковий співробітник  
відділу тепломасообміну в дисперсних системах

Захист дисертації відбудеться 29 березня 2012 р. о 14 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.255.01 при Інституті газу НАН України за адресою: 39, вул. Дегтярівська, м. Київ, Україна, 03113.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту газу НАН України за адресою: 39, вул. Дегтярівська, м. Київ, Україна, 03113.

Автореферат розіслано «      » лютого 2012р.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д 26.255.01  
к.т.н.



Ільєнко Б.К.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Для України нагальним є впровадження нових наукоємних технологій, які дозволяють на якісно новому рівні вирішувати проблеми енергоресурсозбереження та екології, ефективного використання нетрадиційних джерел енергії і сировини. Перспективним у вирішенні цих питань є новий науковий напрямок - розробка та використання газогідратних технологій.

Газогідратні технології, в порівнянні з існуючими, надають можливість з більшою енергоефективністю транспортувати природний газ, розділяти суміші газів і рідин, стискувати гази до високих тисків, концентрувати водні розчини, виробляти і акумулювати холод, утилізувати і схороняти  $\text{CO}_2$  та ін. Їх вивчення також важливе для вирішення задач розробки покладів метанових газогідратів, зокрема, в Чорному морі.

Газові гідрати –це супрамолекулярні кристалічні сполуки включення клатратного типу, у яких “включені” у льодоподібну структуру води молекули неполярних або малополярних речовин утримуються ван-дер-ваальсовими силами. Такі сполуки здатні утворювати більшість газів та їх сумішей, деякі органічні рідини.

Не зважаючи на велику різноманітність запропонованих, як в Україні так і за кордоном, технологічних рішень та схем застосування газогідратів до теперішнього часу їх апробовано практично на невеликій кількості лабораторних та макетних установок, в основному, для опріснення води та концентрування водних розчинів, розділення двокомпонентних газових сумішей, виробництва газогідратних пелет. Але отримані при цьому результати, перш за все по процесам утворення і плавлення газогідратів, використати для розрахунків в установках іншого технологічного призначення безпосередньо складно, а у більшості випадків і неможливо. Це пов'язано як з неоднозначним трактуванням фізичних моделей та кінетичних механізмів процесів, які здійснюються в багатofазних багатокомпонентних системах, так і залежністю термодинамічних та кінетичних характеристик цих процесів від індивідуальних властивостей гідратоутворюючих агентів. Фактично не має даних для розрахунку процесів утворення та плавлення льодогазгідратних капсул. Також експериментально не перевірено, чи існує для таких капсул ефект “консервації” газогідратів.

Відомі пропозиції технологічного використання газогідратів охоплюють далеко не всю можливу сферу їх застосування, а тому доцільна розробка нових енергоресурсозберігаючих схем та циклів установок, в яких газові гідрати є робочими тілами або їх складовими, а також схемних рішень виробництва льодогазгідратних капсул та їх технологічного застосування.

Таким чином, дослідження особливостей термодинаміки та кінетики процесів утворення та плавлення газогідратів і льодогазгідратних капсул, розробка раціональних технологічних схем і конструкцій, в яких вони застосовуються, разом складають науково-технічні основи газогідратної технології, направлені на вирішення **важливої народногосподарської задачі** створення та впровадження енергоресурсозберігаючих технологій і є **актуальними**.

**Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами.** Обраний напрямок досліджень відповідає закону України “Про енергозбереження”, Постанові Кабінету Міністрів № 429 від 22.06.94 р. “Про реалізацію пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки” (напрямок 4: “Екологічно чиста енергетика та ресурсозберігаючі технології”), Комплексній державній програмі енергозбереження України (КДПЕ) від 5 лютого 1997 року №148 на періоди 1996-2000 рр., 2001-2005 рр. та 2006-2010 рр., він пов'язаний з виконанням держбюджетних і госпрозрахункових науково-дослідних робіт

№02830063523, № 01040076284, № 02860023094, № 01900059944, № 01900059945, 0103U008960. У згаданих наукових дослідженнях автор дисертаційної роботи приймав участь як науковий керівник і відповідальний виконавець.

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є створення науково-технічних основ газогідратної технології, необхідних для проектування основних процесів та апаратів установок, в яких газові гідрати є робочими тілами чи їх складовими або створюються як проміжні чи кінцеві технологічні продукти, для вирішення завдань енергоресурсозбереження, екологічних проблем.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- провести аналітичне дослідження особливостей термодинаміки процесів гідратоутворення із застосуванням основних положень теорії розчинів та апробувати отримані результати на основі проведених експериментальних досліджень;

- удосконалити фізичну модель утворення газогідратів в умовах масової кристалізації та експериментально дослідити кінетику цього процесу;

- провести комплексні дослідження кінетики процесу плавлення газогідратів в складі псевдозрідженої суміші “гідратоутворюючий агент – вода – газогідрат”;

- провести теоретичні та експериментальні дослідження теплообміну з трифазними системами “гідратоутворюючий агент-вода-газогідрат” в процесах теплопередачі при утворенні і плавленні газогідратів;

- провести теоретичні та експериментальні дослідження процесів заморожування водогазгидратної суспензії і утворення льодогазгидратних капсул з “перегрітими ” газогідратами; розробити ефективний спосіб “консервації” газогідратів для їх тривалого зберігання при атмосферному тиску в складі льодогазгидратних капсул;

- розробити фізичну модель плавлення льодогазгидратних капсул та провести теоретичні і експериментальні дослідження кінетики цього процесу;

- розробити нові схеми і цикли холодильних машин та холодоакумуляторів, в яких газові гідрати є робочими тілами або їх складовими, виконати термодинамічний аналіз систем охолодження з газогідратними холодоакумуляторами; оцінити можливість та доцільність використання газогідратної суспензії в системах охолодження; розробити, створити і дослідити макетні зразки газогідратних холодоакумуляторів;

- на основі вивчення фізичних властивостей газогідратів і аналізу відомих пропозицій по їх використанню в промисловості науково обґрунтувати нові схемні рішення технологічного застосування газогідратів та льодогазгидратних капсул.

*Об'єкт дослідження* –газогідрати та льодогазгидратні капсули і технології їх застосування.

*Предмет дослідження*- термодинаміка та кінетика процесів утворення та розкладання газогідратів, льодогазгидратних капсул; принципові схеми і цикли технологічних установок і пристроїв, в яких застосовуються або утворюються газові гідрати.

*Методи досліджень:* – експериментальне моделювання на лабораторних стендах; натурні експерименти на промисловому обладнанні систем з макетними зразками газогідратних холодоакумуляторів в умовах реальної експлуатації; математичне моделювання; застосування створених термодинамічних та кінетичних моделей для теоретичного аналізу інших авторів, що стосуються даної тематики.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в тому що:

- удосконалено методику розрахунку термодинамічних характеристик процесу гідратоутворення на основі теорії розчинів, а проведеними експериментальними дослідженнями підтверджено доцільність його практичного застосування;

- на основі запропонованого молекулярно-коагуляційного механізму вперше

розроблено удосконалену фізичну модель утворення газогідратів, яка враховує автокаталіз і коагуляцію в умовах масової кристалізації;

- уперше вивчено вплив етанолу як промотора кінетики процесу гідратоутворення в умовах масової кристалізації, характерних для промислових установок;

- уперше встановлено зв'язок швидкості плавлення газогідратів в складі псевдозрідженої суміші “гідратоутворюючий агент-вода-газогідрат” з умовами її теплообміну із зовнішнім теплоносієм і кінетикою розкладення газогідратів;

- уперше на основі напівемпіричної теорії турбулентного перенесення та експериментальних даних отримано рівняння для розрахунку теплообміну трифазних систем “гідратоутворюючий агент-вода-газогідрат” з твердою поверхнею при здійсненні процесів утворення або плавлення газогідратів;

- уперше обґрунтовано фізичні моделі ізохорного та адіабатного процесів “консервації” газогідратів в складі льодогідратних капсул з поверхневим шаром льоду та на основі математичних моделей і експериментальних досліджень отримано рівняння для розрахунку кінетики цих процесів;

- уперше обґрунтовано макрофізичний механізм ізобарного процесу плавлення льодогідратних капсул, в т.ч. з “перегрітими” газогідратами, та з урахуванням експериментальних даних розроблено методику розрахунку кінетики цього процесу;

- уточнено на основі комплексних досліджень фізичні критерії визначення меж використання газогідратної суспензії як холодоакumuлюючої речовини і холодоносія в системах охолодження.

**Обґрунтованість і достовірність** наукових положень і результатів визначаються: коректною постановкою задач з використанням методів прикладної термодинаміки і теорії тепло-масообміну та перевіркою адекватності теоретичних моделей і експериментальних даних; застосуванням сучасних методів експериментальних досліджень кінетики процесів утворення та плавлення газогідратів та льодогідратних капсул, оригінальними схемними рішеннями технологічного застосування газогідратів, новизна яких підтверджена вітчизняними патентами, дослідженнями макетних зразків газогідратних холодоакumuляторів в натурних умовах, порівнянням отриманих результатів з даними інших авторів.

**Практичне значення отриманих результатів** полягає в розробці практичних рекомендацій по розрахунку і конструюванню основного обладнання систем, в яких утворюються або використовуються газогідрати чи льодогідратні капсули. Це є базою для створення газогідратних технологічних установок нового типу, які дозволяють більш ефективно розв'язувати задачі енерго- та ресурсозбереження, використовувати нетрадиційні джерела енергії і сировини. Отримані на основі наукових досліджень результати використані при розрахунку і створенні установки осушки стиснутого повітря з газогідратним холодоакumuлятором на Іллічівському судноремонтному заводі та системи активного вентилявання бурякосховища з газогідратним акumuлятором природного холоду на Первомайському цукровому заводі, макетного зразка гідратного акumuлятора холоду у Всеросійському науково-дослідному інституті холодильної промисловості, а також передані для використання Інституту газу НАН України, Одеській державній академії холоду, Кіровоградському національному технічному університету, Промкомбінату Гайсинського РСТ, Всеросійському(Всесоюзному-до1992 р.) науково-дослідному інституту холодильної промисловості(м.Москва).

Запропоновані при розробці та створенні макетних зразків газогідратних холодоакumuляторів технічні рішення, працездатність яких підтверджена дослідними випробуваннями на спеціальних стендах та в промислових умовах, доцільно

використовувати також при проектуванні та створенні газогідратних установок іншого технологічного призначення.

Матеріали дисертаційного дослідження використовуються в Полтавському національному технічному університеті ім. Ю.Кондратюка при викладанні курсу « Газові гідрати в нафтогазовій галузі » , в Кіровоградському національному технічному університеті при викладанні курсів « Технічна термодинаміка та тепломасообмін » і « Теплотехнічні процеси та установки » та в Московському державному університеті прикладної біотехнології на кафедрі «Теплотехніка та енергозбереження»

**Особистий внесок здобувача** полягає у постановці задач дослідження, розробці фізичних і математичних моделей процесів утворення та плавлення газогідратів та льодогідратних капсул, схемних рішень газогідратних технологічних установок, участі в проведенні експериментальних досліджень в лабораторних та промислових умовах, обґрунтуванні висновків, одержанні наукових результатів та підтвердженні їхньої вірогідності.

**Апробація роботи.** Матеріали дисертації викладені в доповідях більш ніж на 20 наукових конференціях, зокрема: Всесоюзних науково-технічних, науково-практичних конференцій з холоду та його використання в переробних галузях АПК (Ташкент, 1985; Ленінград, 1986; Кишинів, 1987; Одеса, 1989; Санкт-Петербург, 1991), Республіканських науково-технічних конференцій з нових технологій в АПК, технологій виробництва сільськогосподарських машин (Київ, 1989; Кіровоград, 1991), IV Всеукраїнській науково-технічній конференції «Сучасні проблеми двигунобудування: стан, ідеї, рішення» (Первомайськ, 2011); IV Всеукраїнській науково-практичній конференції «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки» (Полтава, 2011); 16, 17 та 18 наукових конференцій країн СНД з проблем дисперсних систем (Одеса, 1993; 1996; 1998), Міжнародних науково-технічних, науково-практичних конференцій "Автоматика та комп'ютерні технології у промисловості та АПК" (м. Кіровоград, 2002 ), "Дні науки - 2006", "Європейська наука XXI сторіччя – 2007" (Дніпропетровськ, 2006, 2007), "НАУЧНО ПРОСТРАНСТВО НА ЕВРОПА – 2008"(Софія, 2008), "NAUKOWY PROGRES NA RUBIEZY TYSIACLECI – 2008" ( Przemysl, 2008), "ЕНЕРГОЕФЕКТИВНІСТЬ- 2010" (Київ, 2010), «Нафтогазова енергетика - 2011» (Івано- Франківськ, 2011).

У цілому роботу обговорено і схвалено на: теплотехнічному семінарі Інституту газу НАН України, розширеному засіданні кафедри видобування нафти і газу та геотехніки Полтавського національного технічного університету ім. Ю.Кондратюка, міжкафедральному науковому семінарі Одеської державної академії холоду.

**Публікації.** Основні зміст дисертаційної роботи викладено в 87 публікаціях, зокрема в 30 статтях, надрукованих в періодичних професійних журналах та фахових збірниках наукових праць, в 24 публікаціях у вигляді доповідей, тез доповідей у збірниках наукових праць регіональних, республіканських, міжнародних конференцій; в 20 авторських свідоцтвах СРСР та 13 патентах України на винаходи.

**Структура й обсяг роботи.** Дисертація складається зі вступу, шести розділів, загальних висновків, списку літератури і додатків, текстовий матеріал викладений на 282 сторінках, таблиць – 7 , малюнків – 71, літературних джерел – 277 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, показано зв'язок роботи з науковими програмами, сформульовано мету і задачі дослідження, визначено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, конкретний особистий внесок

автора, наведено відомості щодо апробації роботи та публікацій.

У **першому** розділі проаналізовано фізичні властивості газогідратів та виявлено певну неузгодженість даних по їх теплопровідності, обґрунтовано вибір рівнянь для розрахунку теплофізичних властивостей дисперсних середовищ з газогідратами. Розглянуто основні типи термодинамічних діаграм гетерогенної рівноваги систем ГА-Н<sub>2</sub>O-ГГ та на основі їх аналізу визначено термодинамічні умови спонтанного утворення газогідратів у відповідності з рівнянням  $M + nH_2O_{тв.,р} \leftrightarrow [M \cdot nH_2O]_{гидр.}$ .

Приведено класифікацію основних технологічних напрямків застосування газових гідратів та ЛГК, проаналізовано відомі та обґрунтовано і запропоновано нові схемні рішення їх технологічного використання для виробництва та акумулювання холоду, видобування і підготовки природного газу, запобігання викидам екологічно небезпечних газів в атмосферу, при заморожуванні продукції перед сублімаційною сушкою, виробництва ЛГК та їх технологічного використання для підвищення ефективності зберігання рослинної продукції, виробництва безалкогольних напоїв, при кутеруванні м'яса і м'ясопродуктів, утилізації CO<sub>2</sub>.

З аналізу технологічних установок, в яких виробляються і використовуються газові гідрати або ЛГК, випливає, що основними процесами в них є: утворення і плавлення гідратів, утворення і плавлення ЛГК. Проте термодинаміка та кінетика цих процесів досліджені недостатньо, що не дозволяє обґрунтовано проводити розрахунок та проектування основного обладнання газогідратних установок.

З урахуванням викладеного коротко сформульовано основні задачі наукового дослідження.

У **другому розділі** розглянуто фазові рівноваги гетерогенних систем з газогідратами та термодинаміку гідратоутворення. Проведений аналіз методів визначення рівноважних температур і тисків утворення газогідратів показав, що серед них можна виділити ті, які використовують тільки емпіричні дані(їх умовно можна назвати спрощеними) і ті, які використовують термодинамічні моделі газогідратів.

В першому наближенні визначати рівноважні термодинамічні параметри доцільно графічним методом, використовуючи *P-T* діаграми Розебома –Штакельберга. Але цей метод у випадку сумішей газів можна застосовувати для визначення рівноважних термодинамічних параметрів тільки на початку процесу, коли відомі концентрації газів у суміші. В практичних розрахунках рівноважних термодинамічних параметрів утворення газогідратів сумішню газів доцільно застосовувати метод, заснований на використанні констант рівноваги. Він дозволяє визначити: 1) концентрації фаз при заданих значеннях *P* і *T*; 2) *P* утворення газогідратів і його склад при заданій *T*; 3) *T* утворення газогідратів і його склад при заданому *P*. Найбільш універсальним і точним є розрахунок рівноважних термодинамічних параметрів утворення газогідратів, заснований на використанні статистичної моделі газогідратів та обчислюванні констант Ленгмюра.

Для визначення термодинамічних характеристик процесу утворення газогідратів запропоновано метод, заснований на теорії класичної термодинаміки розчинів. На підставі рівняння зв'язку енергії Гельмгольца та константи рівноваги процесу гідратоутворення отримані формули нульового наближення для практичних розрахунків значень змін внутрішньої енергії, ентальпії, ентропії в цьому процесі, виходячи із значень рівноважних термодинамічних параметрів *P* і *T*.

З метою апробації запропонованого метода було проведено експериментальні дослідження для отримання *P – T* параметрів фазової рівноваги. В якості об'єкта досліджень вибрана термодинамічна гетерогена система «CO<sub>2,г</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>р</sub> – MCO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O». Крім того експериментально досліджено фазові рівноваги трикомпонентної системи «CO<sub>2,г</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>р</sub> - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – MCO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O» з ціллю побудови для неї діаграми Розебома –

Штакельберга, яка в подальшому використовується при кінетичних дослідженнях та термодинамічних розрахунках.

Дослідження фазових рівноваг здійснювалось на окремому модулі розробленого і створеного комплексного стенду. Модуль складається з таких основних елементів: кристалізатора( $Kp$ ), системи його охолодження (холодильний компресорно-конденсаторний агрегат та термостат), контрольно-вимірювальних приладів для замірів  $P$  і  $T$ . Експерименти проводились згідно розробленої методики, а результати досліджень рівноважних термодинамічних параметрів приведено у вигляді таблиць та діаграм. Лінії рівноваги  $A_iB_i$  термодинамічної системи « $CO_{2,g} - H_2O_p - C_2H_5OH - MCO_2 \cdot nH_2O$ » (рис.1) побудовані за експериментальним значенням параметрів відповідно тільки однієї точки і проведені еквідистантно лінії  $AB$ . Такий підхід обґрунтований при умові, що теплота гідратування та склад газогідратів є постійними величинами, визначеними для лінії  $AB$ .

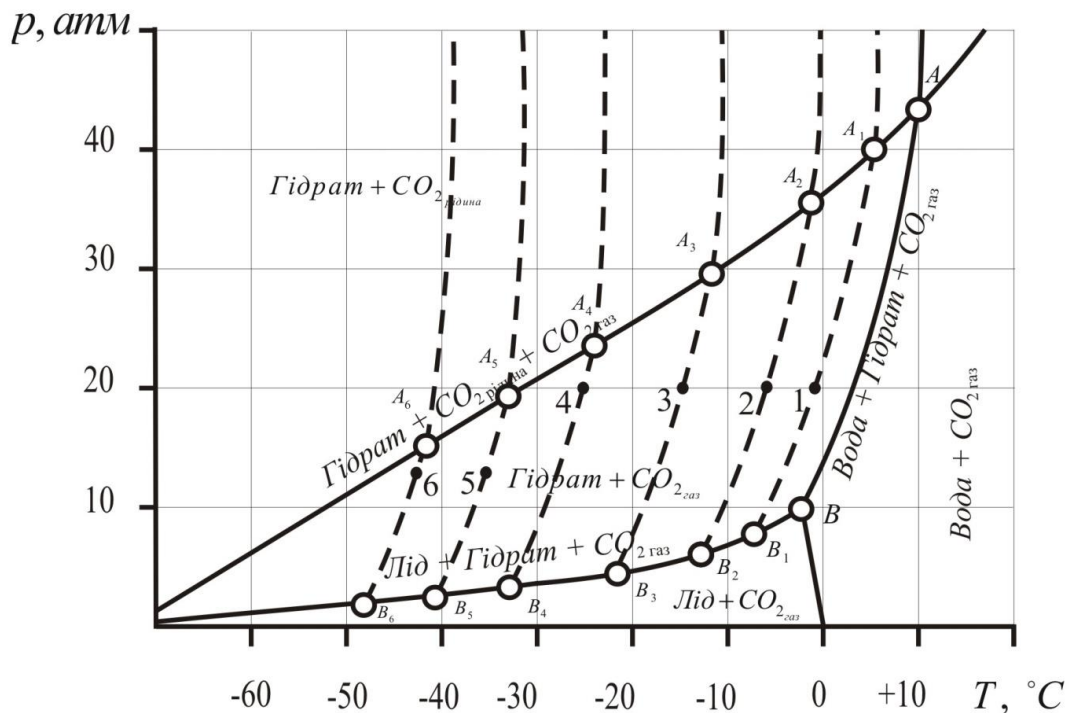


Рис.1. Залежність рівноважного тиску від температури в системі « $CO_{2,g} - H_2O_{ж} - C_2H_5OH - MCO_2 \cdot nH_2O$ »: т.т.1, 2, 3, 4, 5, 6 –відповідають масовій концентрації етанолу  $C = 10\%; 20\%; 30\%; 40\%; 50\%; 60\%$ ; т.т. 5, 6 –отримані шляхом екстраполяції.

Апробацію запропонованої методики розрахунку змін внутрішньої енергії, ентальпії, ентропії процесу гідратування на основі експериментально отриманих рівноважних  $P$ - $T$  здійснювали шляхом побудови графіка залежності константи рівноваги процесу, яка дорівнює  $p_x$ , від температури (рис.2) та наступного застосування отриманої формули нульового наближення для  $\Delta U^0$  і  $\Delta S^0$ . Визначені величини  $\Delta U^0 = \Delta H^0 = -69283,3$  Дж/моль та  $\Delta S^0 = 215,78$  Дж/(моль·К) задовільно узгоджуються з аналогічними, наведеними в роботах Гройсмана та Bozzo, що підтверджує доцільність практичного застосування запропонованої методики.

$T$  процесу гідратування, як показали дослідження Barrer і Ruzicka, Бика, Мусаєва, можна підвищити шляхом застосування допоміжного газу. Підвищення  $T$  гідратування позитивно впливає на енергетичну ефективність газогідратних технологічних установок, особливо у випадках здійснення у них зворотніх

термодинамічних циклів.

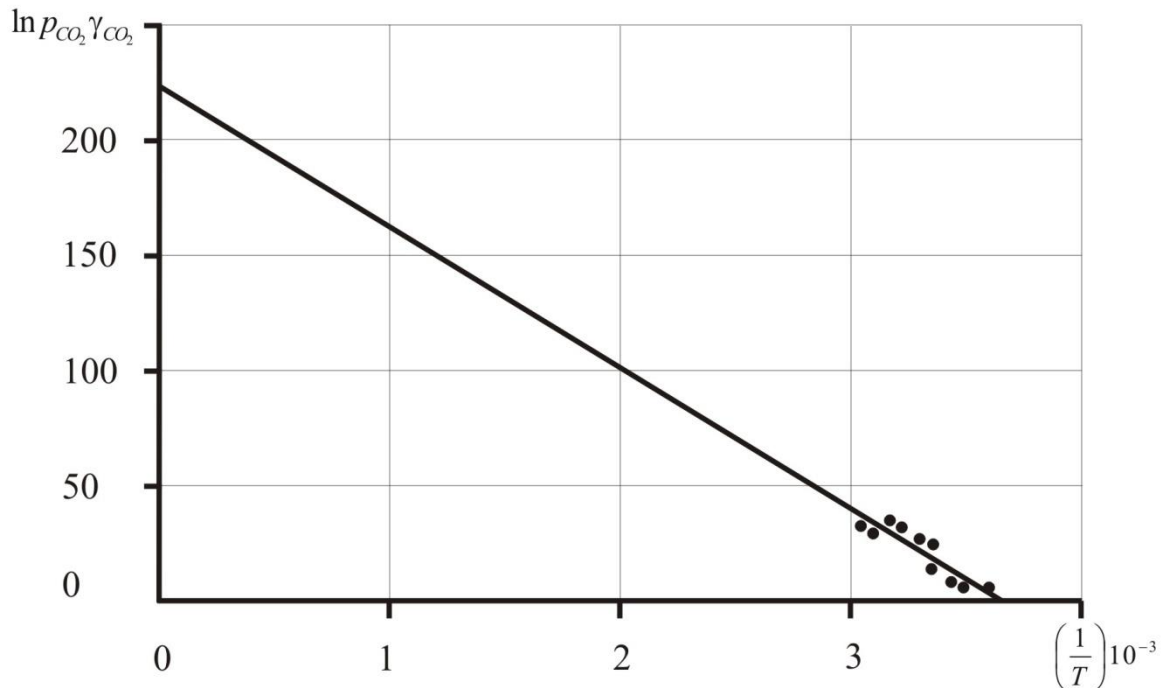


Рис.2.Залежність константи рівноваги процесу гідратоутворення від температури.

Нами виконано експериментальну перевірку впливу допоміжного газу, в якості якого використовувалося атмосферне повітря, на рівноважну температуру гідратоутворення рідких хлорфторвуглеводнів: *R-12* і *R-22*. При проведенні дослідів в *Kp*, оснащений мішалкою, спочатку подавалася вода, а після її охолодження до рівноважної  $T$  гідратоутворення подавався рідкий агент.  $P$  повітря підтримувався на 2,8-8,8 ат вище рівноважного  $P$  у верхній квадрупольній точці для даного гідратоутворюючого агента. При підтриманні таких параметрів і періодичному перемішуванні на протязі 20-24 годин утворення газогідратів не було зафіксовано.

Для початку утворення газогідратів із свіжої водопровідної води в системі без повітря достатньо було переохолодження 1,8-2,3° С, тоді як для системи з повітрям воно складало 3,0-3,6° С.  $T$  рівноважної термодинамічної системи «рідкий *R-12*(*R-22*)-вода-газогидрат-повітря» в межах похибки експерименту не відрізнялася від  $T$  рівноважної термодинамічної системи «рідкий *R-12*(*R-22*)-вода-газогидрат».

Для початку повторного утворення газогідратів із води після їх розкладення і витримки 12-14 годин системи без повітря при  $T$  18-20 ° С необхідно було переохолодження 1,8-2,3° С, тоді як для системи з повітрям воно складало 4,1-4,8° С. Отже в нашому випадку допоміжний газ не підвищує  $T$  гідратоутворення, а навпаки, він виконує роль кінетичного інгібітора, збільшуючи температурний інтервал, необхідний для початку процесу нуклеації.

Цей дещо парадоксальний факт можна пояснити тим, що основні складові повітря ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ) мають суттєво більшу розчинність у воді порівняно з *R-12* і *R-22* і їхні молекули структурують воду у вигляді клатратних елементів, характерних для решітки газових гідратів, змушуючи тим самим підвищувати для молекул *R-12* і *R-22* енергетичний потенціал, необхідний для «висолювання» ними молекул допоміжного газу. Крім того молекулам рідкого ГА необхідно подолати додатковий енергетичний бар'єр переходу з рідкої фази в парову.

В третьому розділі викладено результати дослідження кінетики процесів утворення і плавлення газогідратів. Показано, що для практичного застосування в технологічних установках доцільно процес утворення газогідратів здійснювати в умовах масової кристалізації, характерною ознакою якої є утворення кристалів в об'ємі рідини або газу. Запропоновано розглядати гідратоутворення аналогічно процесу кристалізації з розчинів.

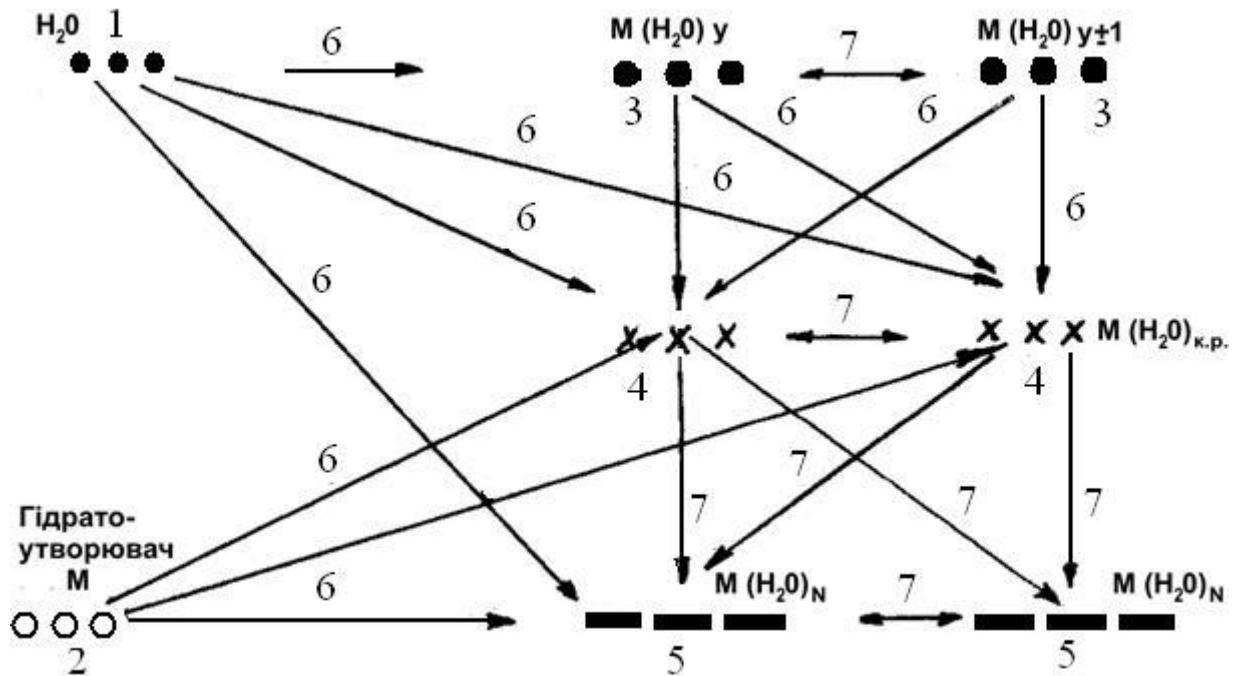
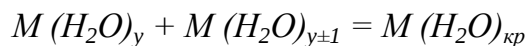


Рис.3. Схема молекулярно-коагуляційної моделі механізму утворення і росту газогідратів:

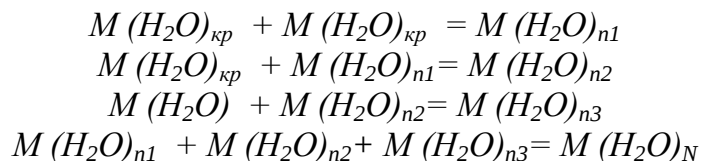
1-молекули води ( мономери);2- молекули гідратоутворювача ( газ,рідина);

3 - скупчення молекул води ( кластери); 4- кластери, які містять молекули гідратоутворювача (клатрати);5- газогідрати; 6- молекулярний механізм утворення і росту газогідратів;7- коагуляційний механізм утворення і росту газогідратів.

Розглянуто відомі моделі механізму процесу гідратоутворення, відмічено їх недоліки та запропоновано нову, молекулярно-коагуляційну модель механізму зародкоутворення і росту газогідратів (рис.3), яка більш повно враховує особливості гідратоутворення в умовах масової кристалізації, ніж молекулярна (А. Vysniauskas і Р. R. Bichnoi). Ця модель враховує, що на стадії утворення зародків можлива взаємодія скупчень типу  $M(H_2O)_y$  одного з одним:



А на стадії росту газогідратів можливі взаємодії, які описуються наступними схемами коагуляційних рівнянь:



На основі запропонованої моделі механізму утворення і росту газогідратів та методу, використаного академіком Акуловим М.С. для опису динаміки процесів фазових переходів

першого роду з урахуванням явищ автогенезу та автокаталізу, отримано наступне рівняння для розрахунку швидкості процесу гідратуутворення

$$dr/dt = (dr/dt)_1 + (dr/dt)_2 = K (r^v + (dr/dt)^v t) (1-r)^v \quad (1)$$

де  $K$ - константа процесу.

В інтегральній формі це рівняння має такий вигляд для процесу в: гетерогенній системі

$$t/g = -(1/r^v)[1 - (1-r)^{1-v}]/(1-r) \quad (2)$$

гомогенній системі (при  $v=1$ )

$$t/g = -(1/r) \ln(1-r) \quad (3)$$

Рівняння (1)-(3) безпосередньо не дозволяють оцінити вплив електростатичних сил, а відповідно і коагуляції, на швидкість гідратуутворення, хоча відомо, що газогідрати, як і частинки льоду, на межі з водою мають позитивний електростатичний потенціал  $\Psi' = 0,1 - 0,2$  В, який викликає наявність подвійного електричного шару на межі частинка-вода.

На основі запропонованого молекулярно-коагуляційного механізму гідратуутворення та аналізу вкладу молекулярних і електростатичних сил взаємодії між газогідратами, як колоїдними частинками, проведені розрахунки показали, що ефективно взаємодіяти одна з одною можуть частинки газогідратів розміром менше  $10^{-8}$  м, а збільшення розмірів частинок приводить до різкого росту енергетичного бар'єра і коагуляційний ріст газових гідратів в цьому діапазоні розмірів здійснюватися не може. Одночасно збільшується глибина вторинного мінімуму і для частинок розміром  $10^{-7}$  м і більше спостерігається дальня взаємодія. При цьому дві частинки не можуть ні розійтися, ні зблизитися впритул і здійснюють спільний броунівський рух. До цієї пари можуть приєднуватися інші частинки і можливо утворення складних структур, які знаходяться в коагуляційній рівновазі. З ростом числа газових гідратів зростає глибина вторинного мінімуму, що сприяє їх укрупненню і укрупнені частинки безбар'єрно коагулюють з дрібними, причому швидкість коагуляції крупних частинок з дрібними більше швидкості взаємної коагуляції дрібних частинок. Такий підхід до процесу гідратуутворення в умовах масової кристалізації, з урахуванням особливостей швидкої безбар'єрної коагуляції частинок в турбулентному потоці рідини, дозволив запропонувати для розрахунку швидкості гідратуутворення наступне кінетичне рівняння:

$$\lg(100-r) = 2 - \left( \frac{8 \cdot \pi \cdot D \cdot R \cdot n_0}{2,3} \right) \cdot t = 2 - \left( \frac{K}{2,3} \right) \cdot t \quad (4)$$

Для експериментального вивчення особливостей кінетики гідратуутворення в умовах масової кристалізації та перевірки можливості застосування отриманих кінетичних рівнянь було створено три стенда.

Основним елементом експериментальних установок є герметичний кристалізатор ( $Kp$ ) з мішалкою і охолоджуючою оболонкою. Необхідна температура холодоносія, який подавався в охолоджуючу оболонку, підтримувалася за допомогою холодильної машини і термостата. Вимірювання  $T$  суспензії всередині  $Kp$  та холодоносія здійснювалось лабораторними термометрами ТЛ з ціною позначки  $0,1^{\circ}\text{C}$  і хромель-копелевими термопарами, а  $P$ - зразковими манометрами МО класом точності 0,2 і 0,4. В якості модельних гідратуутворюючих агентів використовувались *тетрагідрофуран*,  $R-11$ ,  $R-12$ , а в якості перспективних для промислового застосування-  $R-22$ ,  $R-30$ , *діоксид вуглецю*. Необхідність створення трьох стендів визначалася специфікою їх призначення: перший

стенд для дослідження кінетики гідратоутворення зріджених *R-12* і *R-22* використовувався також для експериментальної перевірки впливу допоміжного газу на рівноважну  $T$  гідратоутворення цих агентів; стенд для дослідження кінетики гідратоутворення *тетрагідрофурана*, *R-11*, *R-30* використовувався також для дослідження теплообміну з твердою поверхнею трифазних систем ГА-Н<sub>2</sub>О-ГГ при здійсненні процесів утворення або плавлення газогідратів; стенд для дослідження кінетики гідратоутворення  $CO_2$  використовувався додатково для дослідження фазових рівноваг термодинамічних систем " $CO_2 - H_2O - MCO_2 \cdot nH_2O$ " та « $CO_{2,c} - H_2O_{ж} - C_2H_5OH - MCO_2 \cdot nH_2O$ », а також в якості складової комплексного стенду для дослідження процесів утворення і плавлення ЛГК.

Процес гідратоутворення здійснювався в ізобарно-ізотермних умовах. В якості незалежних параметрів були вибрані:

-різниця температур на гідратоутворення:

$$\Delta T = T_{\text{рівн}} - T_c$$

-відносна кількість гідратоутворюючого агента(для *тетрагідрофурана*, *R-11*, *R-30*, *R-12* і *R-22*):

$$\Psi = G_a / G_g$$

-тривалість процесу або час перебування компонентів в кристалізаторі:

$$\tau, \text{ с, або } t = V \rho_B \rho_a / G_a \rho_B + G_g \rho_a$$

-питома витрата потужності на перемішування

$$N/V, \text{ кВт/м}^3, \text{ або } N/F, \text{ кВт/м}^2$$

Проведені дослідження дозволили виявити наступні закономірності особливостей кінетики гідратоутворення в умовах масової кристалізації:

1.Для початку процесу в термодинамічній системі « *гідратоутворюючий агент* +  $H_2O$ » незалежно від фазового стану гідратоутворюючого агента та ступені його розчинності у воді(повністю розчинний-*тетрагідрофуран*, середньорозчинний –  $CO_2$ , малорозчинні- *R-11*, *R-12*, *R-22*, *R-30*) потрібно переохолодження  $\Delta T_{\text{п}} = 1,8 \div 2,3^\circ\text{C}$ . Процес починається з певною затримкою в часі (індукційний період)  $t = g$ , після якої швидкість процесу стрибково змінюється від 0 до максимального значення. При збільшенні  $\Delta T_{\text{п}}$  значення  $g$  зменшується.

2.Візуальні спостереження при проведенні експериментів показали, що переохолоджена рідка фаза має властивість світлорозсіювання, інтенсивність якого безупинно зростає із збільшенням часу знаходження термодинамічної системи в метастабільному стані і досягає максимуму при  $t = g$ . З моменту початку утворення газогідратів відбувається освітлення рідкої фази. Існування ефекту світлорозсіювання свідчить про наявність коагуляційного механізму росту часток газових гідратів.

3.Збільшення  $\Delta T$  від  $1^\circ\text{C}$  до  $3^\circ\text{C}$  збільшує  $r$  приблизно в 2 раза.

4.В діапазоні значень  $\Psi = 0,05 \div 0,25$  збільшення  $\Psi$  приводить до практично прямо пропорційного росту  $r$  (виключенням є *R-12*, для якого при  $\Psi = 0,012$  існує, можливо локальний, максимум).

5.Підвищення  $N/V$  від  $0,4 \text{ кВт/м}^3$  до  $3,5 \text{ кВт/м}^3$  збільшує  $r$  майже в 3 раза.

6. Швидкість гідратоутворення  $r$  пропорційна  $\tau^{-0,4}$ .

7. При всіх досліджених режимах газогідрати на поверхнях теплообміну не відкладаються і не накопичуються. Помітне погіршення умов перемішування відбувається при  $\xi_z > 25\%$ , коли спостерігаються застійні зони по периметру стінок  $Kp$ .

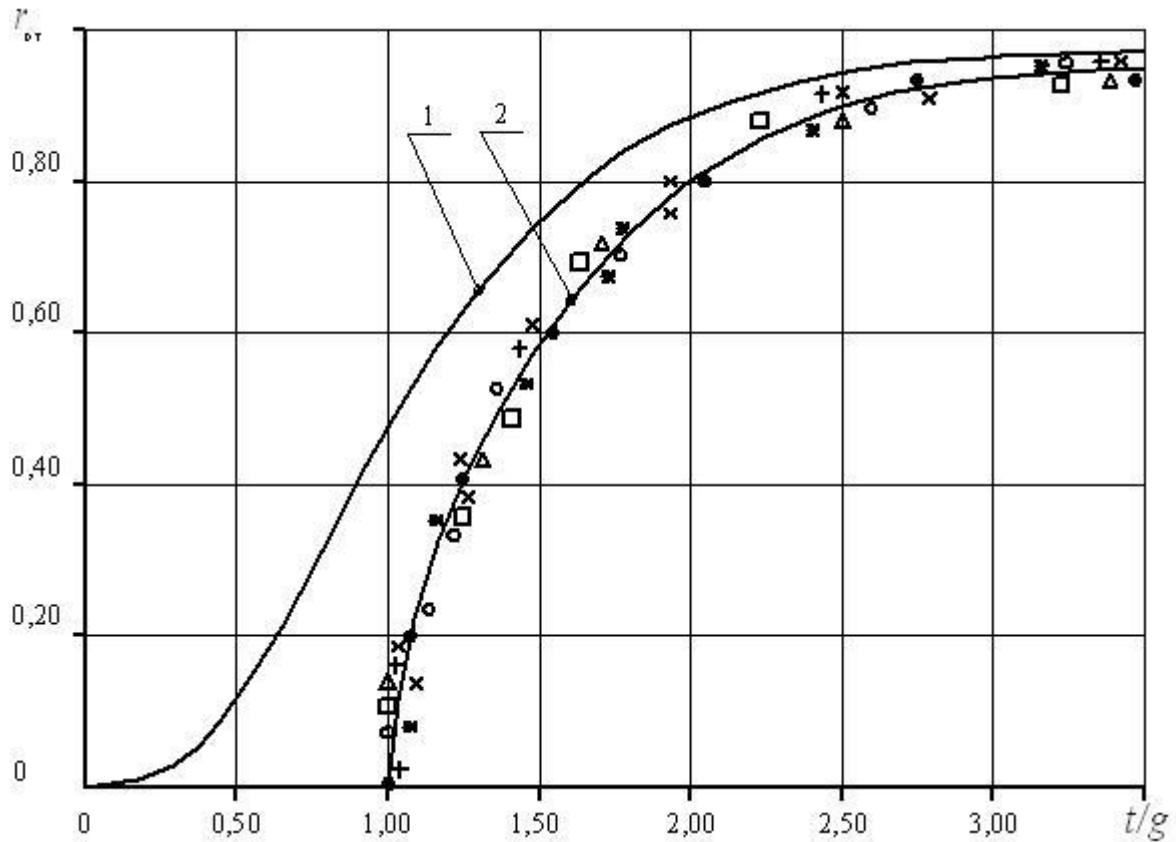


Рис.4. Залежність відносної кількості утворених газогідратів від часу процесу:

1, 2 –теоретичні криві фазових перетворень, розраховані за рівняннями (2), (3); дані експериментальних досліджень: R-30,  $g = 10 \cdot 10^2$  с: • - при  $\psi = 0,277$ ; + - при  $\psi = 0,15$ ; R-11,  $g = 8,5 \cdot 10^2$  с: o - при  $\psi = 0,15$ ; x - при  $\psi = 0,277$ ; тетрагідрофуран,  $g = 12 \cdot 10^2$  с: □ - при  $\psi = 0,2$ ; \* - при  $\psi = 0,15$ ; Δ - при  $\psi = 0,06$ .

Як видно з рис.4, експериментальні дані добре описуються не рівнянням (2), а рівнянням (3), характерним для гідратоутворення в гомогенній системі. Це дозволяє стверджувати, що поверхня нової фази має дуже розгалужену структуру ( $v \rightarrow 1$ ). Такий висновок добре узгоджується з результатами досліджень Макогона Ю.Ф.

Аналіз експериментальних даних показав, що кінетика процесу гідратоутворення, як добре так і малорозчинних агентів, описується рівнянням (3). Отже розчинність не є фактором, який лімітує швидкість процесу гідратоутворення в умовах масової кристалізації. Визначаючи  $g$  по моменту, коли починається різке зростання швидкості, по рівнянню (3) можна розрахувати швидкість процесу для довільного часу  $t$ .

Що стосується можливості застосування рівняння (4) для опису кінетики процесу гідратоутворення в умовах масової кристалізації, то експерименти підтвердили прямолінійну залежність між величинами  $\lg(100-r)$  і часом процесу  $t$  (рис.5). Тому константу швидкості процесу утворення газогідратів в рівнянні (4) легко визначити графічно і, наприклад, для R-11 при  $\psi = 0,15$  було знайдено, що  $K = 0,55 \text{ хв}^{-1}$ . Отже, цим ще раз підтверджено, що на кінетику суттєвий вплив має коагуляція частинок газогідратів, а

не тільки розчинність гідратоутворюючого агента, як це передбачають моделі механізмів гідратоутворення, запропоновані раніше J.D.Graaw і J.J.Rutten , A.Vysniauskas і P. R. Bichnoi , Макогоном Ю.Ф., Михайловим Б.М. Тому для розрахунку  $r$  в умовах масової кристалізації можна застосовувати як рівняння (3), так і рівняння (4).

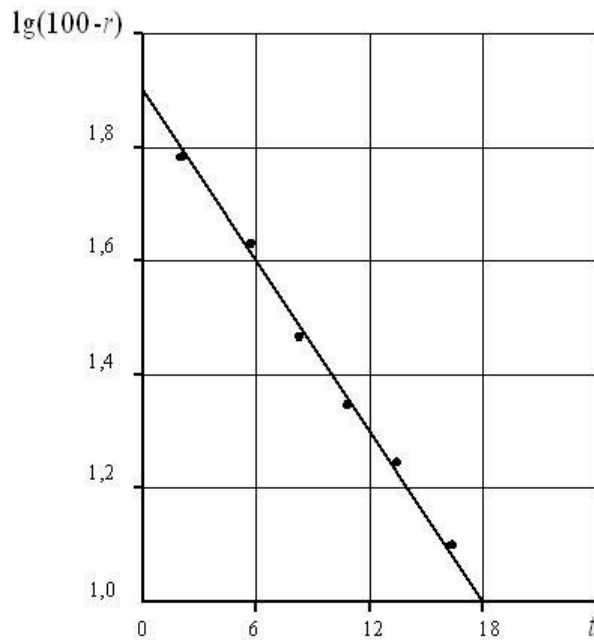


Рис.5. Залежність для газогідратів R-11 між величинами  $\lg(100-r)$  і часом процесу  $t$ .

Важливим для установок, які використовують газогідратну технологію, є інтенсифікація процесу гідратоутворення. Цікавим в цьому напрямку є застосування невеликих добавок нижчих спиртів (етанолу, метанолу), які, як показали експериментальні дослідження Є. В. Маленка, О. О. Краснова, А.М. Нестерова, істотно збільшують  $r$  таких малорозчинних у воді гідратоутворювачів, як етан, пропан. Нами була поставлена задача перевірити вплив етанолу на кінетику гідратоутворення середньорозчинного газу, в якості якого було вибрано  $CO_2$ , оскільки він пропонується для застосування в багатьох газогідратних технологічних установках. В результаті експериментів встановлено, що при додаванні етанолу до  $\sim 10\%$  за об'ємом води  $r$   $CO_2$  підвищується  $\sim$  у 2,8 раза, а при більших концентраціях – зменшується.

Наявність максимуму  $r$  можна пояснити особливостями гідрофобної гідратації у водно-спиртових розчинах, згідно якій міжмолекулярні взаємодії визначаються прагненням води позбавитись «чужих молекул» при малих концентраціях етанолу та з'єднанням молекул етанолу при відносно великій концентрації. Іншими словами в першому випадку здійснюється додаткове структурування води з утворенням додаткових клатратних структур, стабілізація яких в свою чергу здійснюється більшою кількістю молекул  $CO_2$ . У другому випадку вже, по-суті, молекули води включаються в структуру етанолу, що зменшує кількість окремих молекул води та їх кластерів, доступних для утворення газогідратів  $CO_2$ .

*Кінетика процесу масового плавлення газогідратів*, визначається умовами плавлення групи кристалів в об'ємі апарата. Причиною руйнування(плавлення) кристалічної решітки газогідратів при підвищенні температури є збільшення амплітуди коливань молекул води, яке приводить при певній температурі до втрати кристалом термодинамічної стійкості. В якості критерія термодинамічної стабільності гідратного каркасу, що дозволяє визначити

межі стійкості при кінцевих температурах, доцільно використати критерій Ліндемана  $\eta$ , який розраховується як відношення середньоквадратичного зміщення молекул води до відстані між найближчими сусідами. Критичне значення  $\eta_c$ , при якому кристал стає лабільним, залежить від структури сполуки і молекул, які її утворюють. Припустивши, що  $\eta_c$

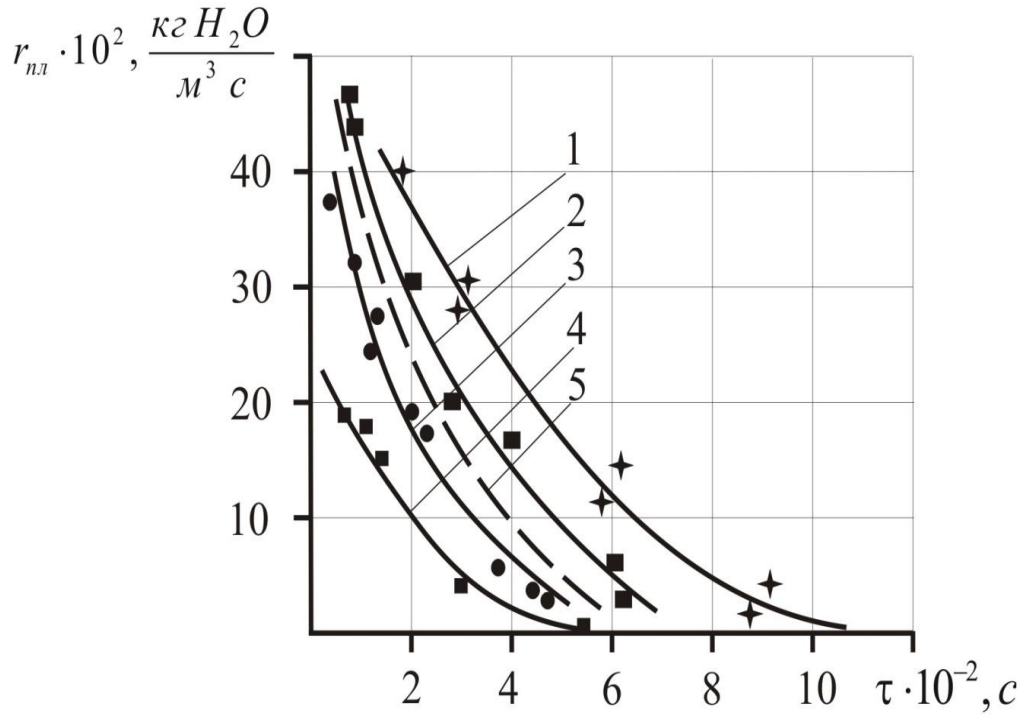


Рис.6. Залежність швидкості плавлення газогідратів від часу

1 -  $\xi_{\tau}^0 = 12\%$ ,  $\Delta T_p = 7\text{ K}$ ,  $F_{mo} = 0,15\text{ м}^2$  ( R-30);

2-  $\xi_{\tau}^0 = 24,5\%$ ,  $\Delta T_p = 8,2\text{ K}$ ,  $F_{mo} = 0,075\text{ м}^2$  ( R-12);

3-  $\xi_{\tau}^0 = 11,7\%$ ,  $\Delta T_p = 7\text{ K}$ ,  $F_{mo} = 0,075\text{ м}^2$  ( R-30);

4-  $\xi_{\tau}^0 = 12\%$ ,  $\Delta T_p = 3,5\text{ K}$ ,  $F_{mo} = 0,075\text{ м}^2$  ( R-30);

5 – тренд зміни швидкості плавлення газогідратів метана при:

$\xi_{\tau}^0 = 4\%$ , температурі  $T = 279,2\text{ K}$ , тиску  $P = 4,19\text{ МПа}$  (за даними Р. R. Bichnoi).

однакове для тетраедрично-координованих сіток, утворених із молекул води, Белослудов В.Р. зі співавтором визначили, що максимальна температура існування газогідратів близька до  $45^\circ\text{C}$  (при  $P = 4\text{ кбар}$ ).

Проведені експериментальні дослідження показали, що процес плавлення починається практично без перегріву водогідратної суспензії відносно рівноважної  $T$  гідратоутворення:  $\Delta T_{nl} \leq 0,1^\circ\text{C}$ . В межах досліджених режимів масового плавлення газогідратів R-12 та R-30  $T$  суспензії до повного їх розкладення була практично постійною і дорівнювала  $T_p$ . Також виявлено, що величина початкової концентрації газогідратів  $\xi_{\tau}^0$  несуттєво впливає на початкове значення  $r_{nl}$ , збільшення ж числа обертів мішалки від 300 до 500 об/хв підвищує  $r_{nl} \sim$  в 2 рази, а збільшення  $\tau$  приводить до зменшення  $r_{nl}$  (рис.6)

Для порівняльних значень  $\xi_{\tau}^0$  зміна різниці температур між суспензією і зовнішнім теплоносієм  $\Delta T_p$  від  $3,5$  до  $7^\circ\text{C}$  збільшує  $r_{nl}$  газогідратів R-30  $\sim$  в 2 рази. В стільки ж разів підвищується  $r_{nl}$  при збільшенні поверхні теплообміну  $F_{mo}$ , через яку підводиться теплота

для плавлення газогідратів від  $7,5 \times 10^{-2}$  до  $15 \times 10^{-2} \text{ м}^2$ , що дозволяє зробити висновок про прямо пропорційну залежність між  $r_{nl}$  та  $\Delta T_p$  і  $F_{mo}$ .

Це означає, що для досліджених умов процесу масового плавлення газогідратів:  $\xi_z = 11,7 \dots 24,5\%$ ,  $\Delta T_p = 1,4 \dots 7,0^\circ\text{C}$ ,  $N/V = 0,4 \dots 3,5 \text{ кВт/м}^3$   $r_{nl}$  можна визначати із рівняння теплообміну і не має потреби враховувати кінетичні характеристики плавлення окремих кристалів газогідратів:

$$r_{nl} = Q_{nl}/\Delta H \times V = k F_{mo} \Delta T_p / \Delta H \times V \quad (5)$$

де  $k$ -коефіцієнт теплопередачі від трифазної системи ГА-Н<sub>2</sub>O-ГГ до зовнішнього теплоносія, Вт/м<sup>2</sup>К;  $\Delta H$ - питома теплота плавлення газогідратів(приймається рівною питомій теплоті утворення газогідратів), Дж/кгН<sub>2</sub>O;  $V$ -об'єм суспензії, м<sup>3</sup>.

Проведений аналіз показав, що для розрахунку швидкості процесу масового плавлення газогідратів також можна застосовувати рівняння, отримане Bishnoi P.R. із співавторами

$$r'_{nl} = -dn/d\tau = k_d A(f_e - f) \quad (6)$$

де  $k_d$  - константа процесу, с<sup>-1</sup>;  $f_e$  і  $f$ - летючість гідратоутворюючого агента при трифазній рівновазі і в газовій фазі плавителя;  $A$ - величина поверхні кристалів, м<sup>2</sup>.

Порівняння виразів (5) і (6) показує, що для практичного застосування більш придатне рівняння (5), так як визначення величин в рівнянні (6) значно складніше, ніж розрахунок  $k$ .

**В четвертому розділі** приведено результати комплексного дослідження конвективного теплообміну трифазних систем ГА-Н<sub>2</sub>O-ГГ з твердою поверхнею та результати комплексних досліджень для оцінки застосування газогідратної суспензії (ГГС) в якості холодоносія.

На основі напівемпіричної теорії турбулентного переносу з урахуванням рівнянь Лойцяньського П.Г. для теплообміну турбулентного потоку однофазної рідини, Соколова В.Н. зі співавторами для двофазного газорідинного потоку, автора для трифазного потоку ГА(газ)-Н<sub>2</sub>O-ГГ з перемішуванням барботажем отримано рівняння теплообміну трифазної системи ГА-Н<sub>2</sub>O-ГГ при механічному перемішуванні:

$$\frac{\alpha_c}{\lambda_c} \frac{v_c}{\chi \sqrt[4]{K v_c n_m^3 d_m^5 V_c^{-1}}} = \frac{Pr_c}{\vartheta_{max}} \quad (7)$$

де індекс  $c$  відноситься до суспензії, а в практичних розрахунках визначити  $\vartheta_{max}$  можна з графічної залежності  $Pr_c / \vartheta_{max} = f(\eta_{max}, Pr_c)$ .

Рівняння (7) отримано з припущенням, що гідродинамічні умови в розглянутій системі близькі до ізотропної турбулентності. Це дозволило визначити дисипацію енергії в пристінному шарі як частину від загальної енергії, що витрачається на перемішування, через коефіцієнт пропорційності  $\chi$ .

Експериментальне дослідження теплообміну трифазних систем ГА(рідина)-Н<sub>2</sub>O-ГГ здійснювалось на тому ж стенді, на якому досліджувалася кінетика процесів утворення та плавлення газогідратів.

Основною ціллю експериментів було визначення константи  $\chi$  та перевірка адекватності рівняння (7) про різних значеннях змінних процесу теплообміну.

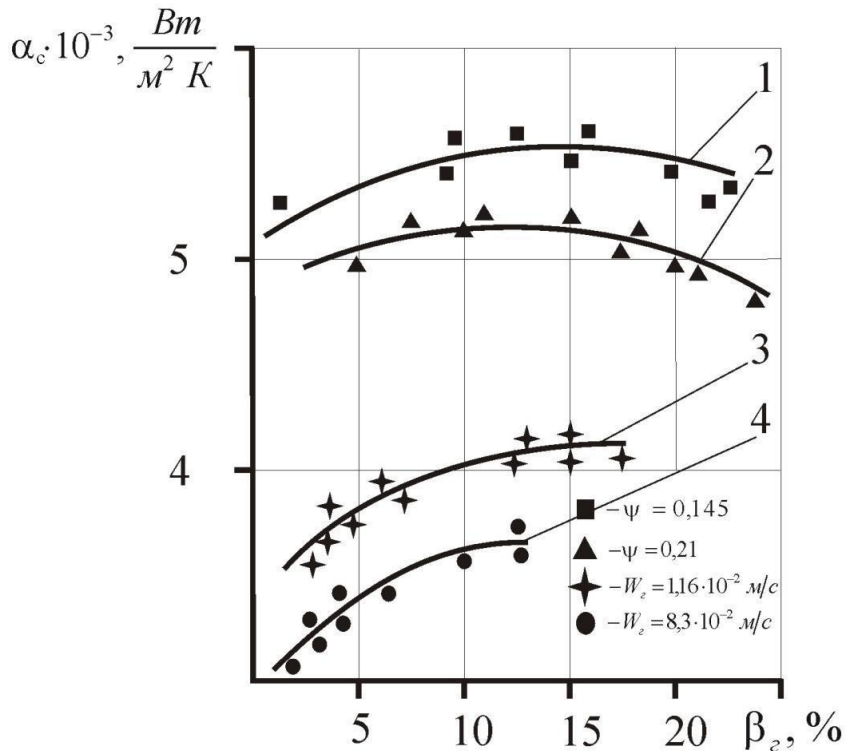


Рис.7. Залежність коефіцієнта тепловіддачі  $\alpha_c$  від об'ємної концентрації гідратів  $\beta_g$ : 1, 2- трифазна система «R-30 –  $H_2O$  – гідрат R-30», перемішування механічне; 3,4- трифазна система «R-22 –  $H_2O$  – гідрат R-22», перемішування барботажем.

Після обробки експериментальних даних було знайдено, що при значенні  $\mathcal{K} = 2,8$  це рівняння дозволяє розраховувати  $\alpha_c$  з похибкою  $\pm 17\%$  в межах  $\beta_g < 25\%$ ;  $0,085 < \Psi < 0,26$ ;  $0,05 \frac{\text{кВт}}{\text{м}^3} < N/V < 4 \frac{\text{кВт}}{\text{м}^3}$

При проведенні експериментів виявилось, що на інтенсивність теплообміну практично не впливає зміна напрямку теплового потоку, а тому рівняння (7) можна застосовувати як при утворенні, так і плавленні газогідратів.

В залежності  $\alpha_c$  від  $\beta_g$  існує максимум, який зсувається в бік менших значень  $\beta_g$  при збільшенні  $\Psi$  (рис. 7).

Це можна пояснити тим, що з однієї сторони присутність газогідратів знижує термічний опір ламінарного підшару внаслідок збільшення  $\lambda_c$ , що збільшує  $\alpha_c$ . З іншої сторони збільшення в'язкості  $\nu_c$  зменшує  $\alpha_c$ , а зростання числа диспергованих крапель гідратуутворювача при збільшенні  $\Psi$  додатково зменшує  $\lambda_c$  і підвищує  $\nu_c$ . Аналогічно можна пояснити наявність максимуму в залежності  $\alpha_c$  від  $\beta_g$  при перемішуванні системи газоподібним гідратуутворювачем, тільки в цьому випадку зміщення максимуму спостерігається при зменшенні швидкості ГА  $W_g$  (рис. 7).

Окремо розглянуто питання можливості та доцільності застосування газогідратної суспензії (ГГС) в якості холодоносія в техніці «помірного» холоду як певну альтернативу двофазним холодоносіям на основі водних розчинів солей, органічних речовин і льоду (ice-slurry). Ми вважаємо, що при позитивних температурах (наприклад, в системах кондиціонування повітря) та температурах порядку  $-40^\circ \text{C}$  (наприклад, в системах швидкого заморожування плодів та овочей) доцільно застосовувати саме ГГС. В першому випадку перевага ГГС полягає в можливості підтримання більш високої  $T$  для утворення

газогідратів, ніж необхідної для утворення льоду, що, як підтверджено проведеним нами аналізом, суттєво підвищує термодинамічну ефективність системи охолодження.

Для другого випадку нами запропоновано рішення, згідно якому, наприклад  $CO_2$ , використовується одночасно як холодильний так і гідратуутворюючий агент, причому процес утворення газогідратів в концентрованому розчині, наприклад етанолу, здійснюється з прямоконтактним відводом тепла киплячим  $CO_2$ . Такий спосіб отримання ГГС зменшує енергозатрати системи охолодження та дозволяє акумулювати холод на низькотемпературному рівні.

Можливість практичного використання ГГС в якості холодоносія в значній мірі визначається здатністю до збереження її стійкості як суспензії в динамічних та статичних умовах. Проведені нами експерименти показали, що при  $\xi_c \leq 25\%$  ГГС добре перемішуються з рівномірним розподілом твердої фази по всьому об'єму без адгезії кристалів до твердих поверхонь, а при більших концентраціях погіршуються умови перемішування і утворюються застійні зони.

При зупинці перемішування швидкість седиментації газогідратів  $R-30$ ,  $CO_2$  досить мала  $\sim 1 \times 10^{-3} \dots 3 \times 10^{-3}$  м/с, а при витримці в статичних умовах на протязі 24 годин коагуляції газогідратів не спостерігалось. Відновлення перемішування практично зразу переводить всю систему в стан однорідної суспензії, яка добре перемішується. Транспортування ГГС при  $\xi_c \leq 25\%$  по трубопроводах за допомогою відцентрового насоса не викликає ускладнень, а енерговитрати при використанні газогідратних суспензій зменшуються на 25÷30 % в порівнянні з однофазними холодоносіями.

Проведені експерименти показали, що ГГС при  $\xi_c \leq 25\%$  агрегативно стійкі, а при перемішуванні характеризуються і седиментаційною стійкістю.

Для завислих потоків в трубах важливим є значення оптимальної швидкості  $V_2$  (при ній частинки рівномірно розподіляються по потоку) та мінімальної  $V_1$  (при русі потоку частинки втрачають седиментаційну стійкість). Значення  $V_1$  та  $V_2$  можна розрахувати по формулі Lowenstein J.C. модифікованій нами для ГГС при  $\xi_c \leq 25\%$ :

$$V_{1,2} = \left( k_{V_{1,2}} \frac{\rho_r - \rho_p^*}{\rho_p^*} d \right)^{0,815} \left( \frac{D}{\mu_p^*} \left( 10 \xi_r + \left( 1 - \frac{10 \xi_r}{\rho_r} \right) \rho_p^* \right) \right)^{0,633} \quad (8)$$

де  $V_1$  – мінімальна швидкість, при  $k_{V_1} = 0,248$  м/с

$V_2$  – оптимальна швидкість, при  $k_{V_2} = 0,733$  м/с

$\rho_p^* = f_1(\rho_v, \rho_{га})$  – густина суміші «вода(водний розчин) + ГА(рідина)», кг/м<sup>3</sup>

$\mu_p^* = f_2(\mu_v, \mu_{га})$  – вязкість суміші «вода(водний розчин) + ГА(рідина)», кг/м×с

$d, D$  - відповідно діаметр кристалогідрата і труби, м

Розрахунок теплообміну ГГС з  $\xi_c \leq 25\%$  при русі в трубах можна проводити по відомим рівнянням для гомогенних ньютонівських рідин, але з урахуванням визначення теплофізичних властивостей ГГС як багатофазної системи.

**В п'ятому розділі** приведені результати досліджень кінетики процесів утворення та плавлення льодогазгідратних капсул (ЛГК).

*В залежності від умов отримання газогідратів:* а) в об'ємі води(водного розчину); б) в об'ємі гідратуутворюючого агенту запропоновано та досліджено два способи утворення ЛГК: 1) в замкнутому об'ємі шляхом заморожування водогазгідратної суспензії(ВГС) при граничних умовах третього роду; 2) в адіабатному процесі наморозування води при

граничних умовах четвертого роду на газогідратному тілі, сформованому, наприклад, у формі циліндра або кулі, і охолоджену до мінусової температури при  $P \geq P_{гидр}$ .

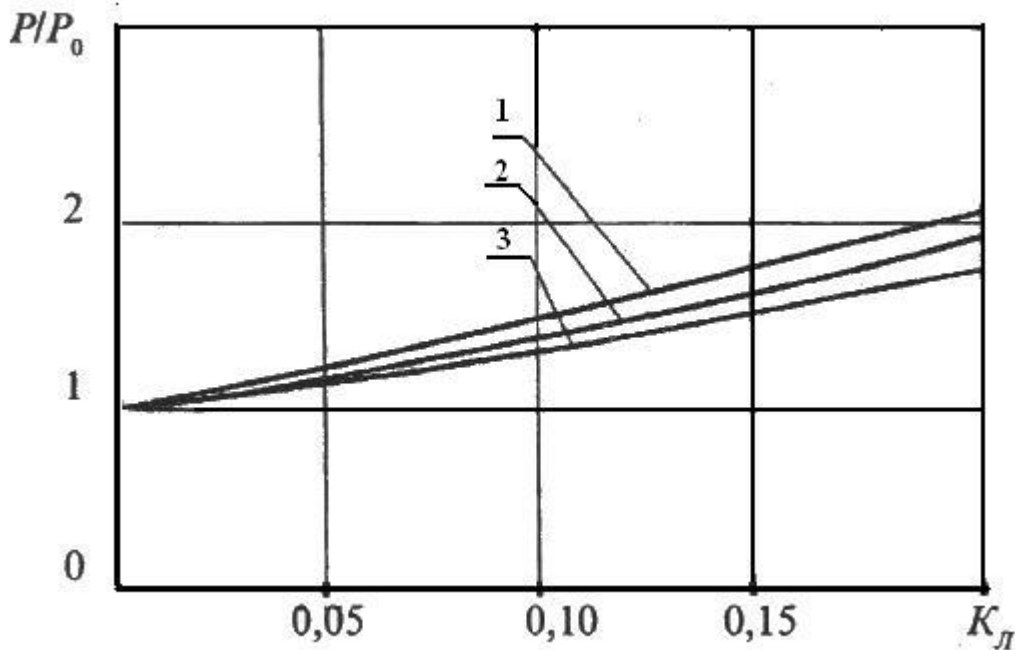


Рис.8 Залежність тиску в ЛГК від відносного об'єму замороженої води:  
1-  $P_0 = 16$  МПа; 2-  $P_0 = 20$  МПа; 3-  $P_0 = 24$  МПа;  $K_L = V_f / V_0$

Утворення ЛГК згідно першого способу можна умовно розділити на два етапи: охолодження ВГС до досягнення на її поверхні температури заморожування та наступного затвердіння з поступовим просуванням межі розділу рідкої(вода+газогидрат) і замороженої(лід+газогидрат) фаз до центру капсули. Розчинений у воді гідратоутворюючий агент по мірі утворення замороженої частини витісняється в рідку фазу, в якій при підтриманні тиску  $P \geq P_{гидр}$  виникають умови для утворення газогідратів. Проведений аналіз показує, що  $r$  заморожування не повинна перевищувати швидкості гідратоутворення, інакше в процесі затвердіння можуть виникнути умови для руйнування капсули. Другий етап вважається завершеним при досягненні в центрі капсули  $T \leq T_{кр}$ .

З урахуванням припущень, що збільшення об'єму внаслідок заморожування води компенсується стискуванням інших компонентів системи, а розподіл  $T$  в замороженій частині квазістаціонарний, отримано спрощені рівняння динаміки процесу утворення ЛГК. Розв'язок цих рівнянь дозволив визначити залежність тиску в капсулі від об'єму замороженої води (рис.8) та наближено розраховувати час затвердіння капсули.

В якості іншого варіанту розглянута математична модель процесу утворення ЛГК як крайова задача нестационарної теплопровідності з умовою Стефана та при граничних умовах третього роду. Задачу розв'язано приблизним аналітичним методом з використанням перетворень Лейбензона і чисельним методом сіток по неявній різницевій схемі. Результати рішення чисельним методом дають значення часу утворення ЛГК в більшій мірі відповідні експериментальним даним, ніж ті, що отримані в рамках рішень задачі Стефана.

Утворення ЛГК в адіабатному процесі наморозування води на газогідратному тілі, охолоджену до мінусової температури, також можна умовно розділити на стадію проникнення води в капілярну структуру тіла і охолодження до температури замерзання та наступного її заморожування. Такий спосіб дозволяє отримувати ЛГК із значно більшим

вмістом газогідратів (до  $\approx 90\%$ ), що особливо важливо для газогідратної технології стискування, зберігання та транспорту природного газу. Для утворення ЛГК з льодовою однорідною кіркою заданої товщини доцільним може бути занурення газогідратного тіла у воду. В цьому випадку глибина проникнення води та час її охолодження залежатимуть, в основному, від пористості та  $T$  газогідратного тіла і води.

Математичне формулювання задачі визначення глибини проникнення води та часу її охолодження до  $T_{кр}$  складається з системи рівнянь руху води в порах, трансформованих в рівняння Дарсі, нерозривності потоку, зберігання енергії, враховуючого перенос теплоти конвекцією та теплопровідністю, доповнених крайовими умовами і має наступний вигляд:

$$v_x = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x}; \quad v_y = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial p}{\partial y}; \quad v_z = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial p}{\partial z}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} = -\frac{\partial(m\alpha\rho)}{\partial r}, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{сум}}{\partial \tau} &= \frac{\partial(c_{\bar{a}\bar{a}}\rho_{\bar{a}\bar{a}}\bar{t}_{\bar{a}\bar{a}}(1-m) + \alpha_p p c_{\bar{a}}\rho_{\bar{a}}\bar{t}_{\bar{a}}m + c_{\delta}\rho_{\delta}\bar{t}_{\delta}m)}{\partial \tau} = \\ &= \frac{\partial}{\partial x} [c_p t_p (v_x + v_y + v_z) - \lambda(\frac{\partial t_p}{\partial x} + \frac{\partial t_p}{\partial y} + \frac{\partial t_p}{\partial z})] + \frac{\partial}{\partial y} [c_p t_p (v_x + v_y + v_z) - \lambda(\frac{\partial t_p}{\partial x} + \frac{\partial t_p}{\partial y} + \frac{\partial t_p}{\partial z})] + \\ &+ \frac{\partial}{\partial z} [c_p t_p (v_x + v_y + v_z) - \lambda(\frac{\partial t_p}{\partial x} + \frac{\partial t_p}{\partial y} + \frac{\partial t_p}{\partial z})] = c_{\delta} \text{div}(\bar{v}\bar{t}_{\delta}) + \lambda \nabla^2 t_p \end{aligned} \quad (11)$$

початкові умови :

$$\tau = 0, \quad t_p(x, y, z, 0) = T_p, \quad t_{zz}(x, y, z, 0) = T_{zz}. \quad (12)$$

граничні умови

$$\tau > 0, \quad 0 < x < f_x(v_x, \tau), \quad 0 < y < f_y(v_y, \tau), \quad 0 < z < f_z(v_z, \tau) \quad (13)$$

$$\lambda_{\bar{a}\bar{a}} \frac{\partial \bar{t}_{\bar{a}\bar{a}}}{\partial n} = \lambda_{\delta} \frac{\partial \bar{t}_{\delta}}{\partial n}; \quad t_p(x, y, z, \tau) = 0. \quad (14)$$

Розв'язавши вищенаведену задачу як одномірну, отримали вирази для розподілу температури газогідратів, часу проникнення води в газогідратне тіло та її маси:

$$t_{zz}(x, \tau) = \int_0^{f_x} \left( \frac{\lambda_p^{\frac{3}{2}}}{2\lambda_{zz}\sqrt{\pi\tau}} \int_{T_{0p}}^{T_{1p}} \psi(\alpha) e^{\frac{(\alpha-x)^2 b}{4\lambda x}} \frac{\alpha x - \alpha^2}{2\lambda_p x^3} d\alpha \right) dx. \quad (15)$$

$$\tau = \frac{\lambda_p}{16\pi} \left( \int_{T_{0p}}^{T_{1p}} \psi(\alpha) e^{\frac{(\alpha-x)^2 b}{4\lambda x}} d\alpha \right)^2 \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \dot{I} &= \rho_{\delta} V = \rho_{\delta} m \left( \pi h \frac{d^2}{4} - \pi \left( \frac{d}{2} - \frac{1}{\mu} \sqrt{kb\tau} \int_{f_0}^{f_1} \frac{\varphi(x)}{x-\alpha} e^{\frac{(\alpha-x)^2 b}{4k\tau}} d\alpha \right)^2 (h - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{\mu} \sqrt{kb\tau} \int_{f_0}^{f_1} \frac{\varphi(x)}{x-\alpha} e^{\frac{(\alpha-x)^2 b}{4k\tau}} d\alpha \right)^2 \end{aligned} \quad (17)$$

Математичне моделювання процесу заморожування газогідратного тіла, насиченого водою, як і у випадку утворення ЛГК в замкнутому об'ємі, здійснювали у вигляді крайової задачі нестационарної теплопровідності з умовою Стефана, але при зовнішніх граничних умовах четвертого роду. В результаті розв'язку задачі приблизним аналітичним методом з використанням перетворень Лейбензона отримано наступний вираз для розрахунку часу заморожування:

$$\tau_3 = \frac{L\rho_1(x+2(x-l))(1-\frac{\xi}{l})(x-l)(l-\xi)^2}{2\lambda_1(t^*-t_{zz}(\xi,0)(\xi-x))} - \frac{2\rho_2L(l-\xi)^2}{\lambda_2(t^*-t_{zz}(\xi,0)(1-\frac{\xi}{l}))} \ln(1-\frac{\xi}{l}) \quad (18)$$

Експериментальне дослідження заморожування ВГС в замкнутому об'ємі здійснювали у двокамерному пристрої з охолоджувальною сорочкою.

Газогідрати  $CO_2$  утворювали в  $Kp$  та подавали в суміші з водою до першої камери, де їх частково фільтрували від води, а потім направляли в другу камеру. Для переміщення ВГС всередині пристрою останній оснащений рухомим поршнем. Утворення ЛГК (циліндр діаметром 30 мм і висотою 110 мм) вважали завершеним при досягненні в центрі капсули температури  $-0,5^\circ C$  (вимірювалась хромелькопелевою термопарою).

З результатів експериментів випливає, що час утворення ЛГК пропорційний  $m^{-0,34}$  та  $\Delta T^2$  (рис.9). ЛГК, отримані в умовах експериментів, мали монолітну структуру без слідів тріщин (рис.10), що дає підстави стверджувати про більшу швидкість утворення газогідратів  $CO_2$ , який виділявся з води при цих умовах, ніж швидкість заморожування ВГС, значення якої не перевищували  $3 \times 10^{-2}$  мм/с.

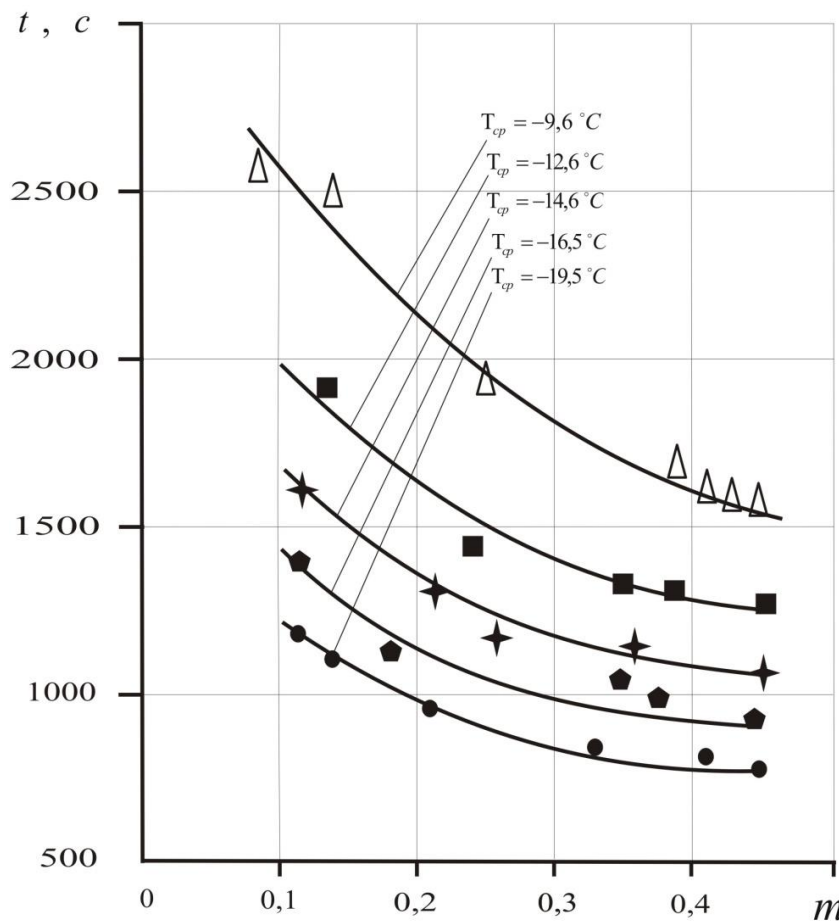


Рис.9.Залежність часу утворення ЛГК від масової частки газогідратів.

На основі обробки експериментальних даних і результатів математичного моделювання для інженерних розрахунків часу утворення ЛГК, отриманої при заморожуванні ВГС в замкнутому об'ємі, пропонується наступне рівняння:

$$Fo = A \cdot Bi^\psi \cdot (1-m)^\beta \cdot \theta^\gamma, \quad (19)$$

справедливе для застосування в межах  $0,1 \leq Bi \leq 11,4$ ;  $0,1 \leq m \leq 0,5$ ;  $0,94 \leq \theta \leq 0,31$  зі середньоквадратичною помилкою 10 %; при  $Bi \geq 1$  приймається  $A = 1,323$ ;  $\psi = -0,362$ ;  $\beta = 1,341$ ;  $\gamma = -0,057$ , а при  $Bi \leq 1$   $A = 1,508$ ;  $\psi = -0,922$ ;  $\beta = 1,317$ ;  $\gamma = -1,002$ .

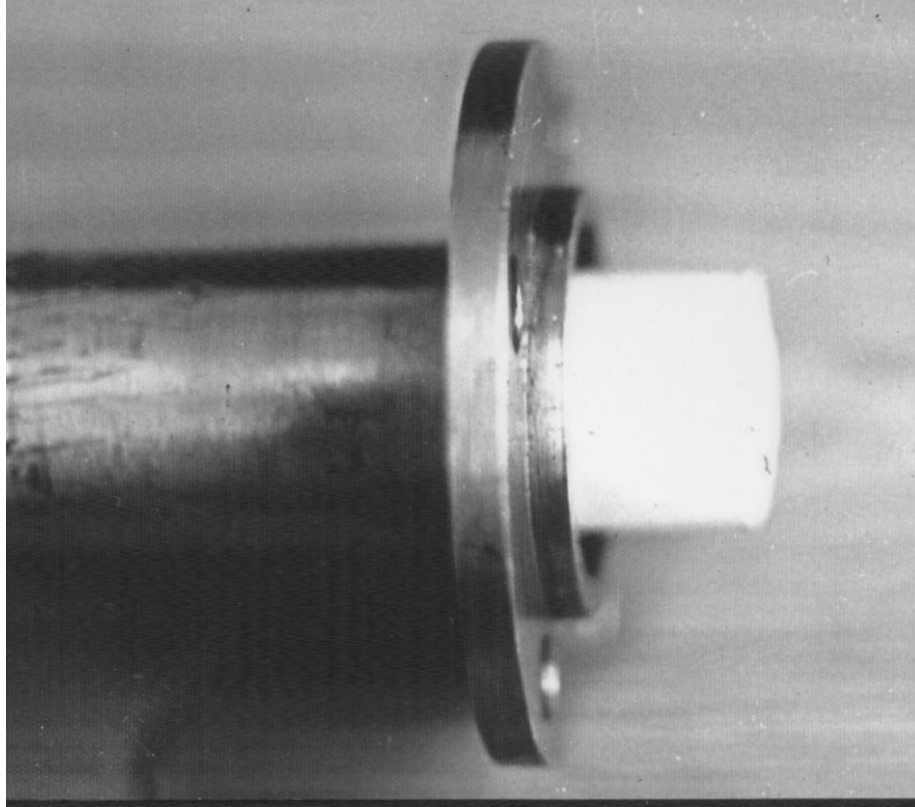


Рис.10. Вигляд льодогазгідратної капсули, отриманої при заморожуванні ВГС в замкнутому об'ємі.

Можливість довготривалого зберігання (протягом 30 діб) отриманих зразків ЛГК з «перегрітими» газогідратами підтверджено експериментально при  $t = -10^\circ\text{C}$  і атмосферному  $P$ : втрати маси капсул не перевищували втрат внаслідок сублімації льоду.

Процес плавлення ЛГК в залежності від умов їх технологічного застосування доцільно здійснювати з підводом теплоти при  $V=\text{const}$  або при  $P=\text{const}$ .

Якщо процес здійснювати ізохорно, то капсула, яка знаходиться, наприклад, в замкнутому об'ємі при  $P=P_1 > P_B$  та  $T=T_1 < T_B$  (рис. 11) спочатку підігрівається до температури плавлення льоду  $T_2 = T_B$  (1-2), потім плавиться лід при цій температурі із зменшенням тиску до  $P_3$  (2-3). Утворена після плавлення льоду ВГС підігрівається до рівноважної температури гідратуутворення  $T=T_4$  (3-4), при якій починають плавитись газогідрати. В подальшому вони плавляться з підвищенням  $P$  і  $T$  (4-5), які в кінці процесу плавлення досягають значень  $P=P_5$  та  $T=T_5$ . Таким чином доцільно плавити ЛГК в технологічних пристроях, призначених, наприклад, для стискування газів шляхом їх переводу через газогідратний стан, так як тиск газу після розплавлення  $P_5$  може бути на порядки вище початкового тиску  $P_1$ .

Характер зміни стану ЛГК в процесі плавлення з підводом теплоти при  $P=\text{const}$  буде залежати від співвідношення значень  $P$  та  $P_B$ . Якщо процес здійснювати при  $P=P_1 > P_B$  та початковій  $T=T_1$ , то капсула також спочатку підігрівається до температури плавлення

льоду  $T_2 = T_B$  (1-2), потім лід розплавиться при цій температурі, а утворена після плавлення льоду ВГС підігріється до рівноважної температури гідратуутворення  $T_p = T_6$  (2-6), при якій газогідрати і розплавляються.

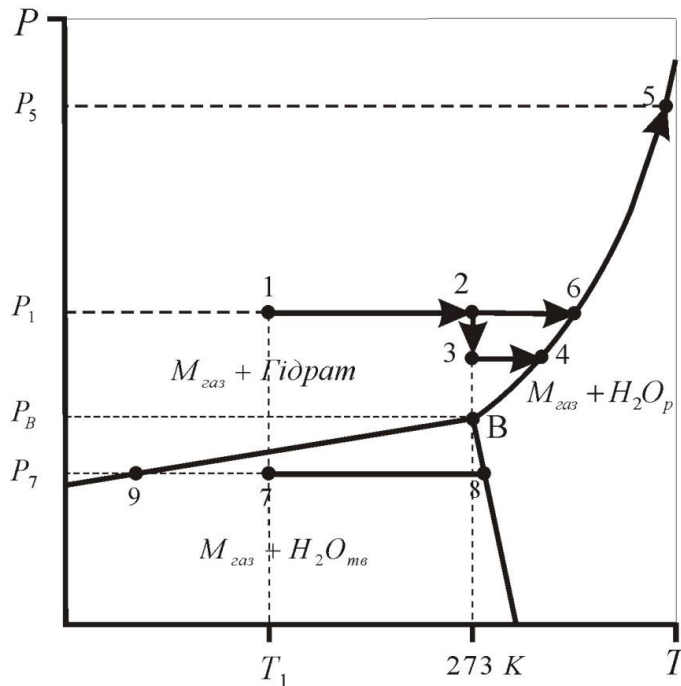


Рис.11. Процеси плавлення ЛГК при  $V = \text{const}$  (1-2-3-4-5) та при  $P = \text{const}$  ( $P > P_B$ : 1-2-6;  $P < P_B$ : 7-8)

Плавлення ЛГК при  $P < P_B$  має певні особливості, пов'язані з розкладенням газогідратів не на гідратуутворюючий агент і воду, а на гідратуутворюючий агент і лід. При ізобарному підводі теплоти до капсули, яка знаходиться в початковому стані з параметрами  $P = P_7 < P_B$  та  $T = T_7 < T_B$ , спочатку вона підігріється до температури плавлення льоду  $T = T_8$  (7-8), а потім лід почне плавитись на поверхні капсули з поступовим просуванням межі плавлення до її центра. Це створить обставини для «звільнення» газогідратів, які опиняться в нерівноважних умовах ( $T_8 > T_p = T_9$ ) і почнуть також плавитись з відповідним поглинанням теплоти та утворенням льодяної кірки. Проведений аналіз показав, що при цьому виникатиме стан тимчасової «консервації» газогідратів льодяною кіркою, яка через деякий час знову почне плавитись з відновленням розкладення газогідратів. Цей процес має пульсуючий характер, з коливанням температури поверхні капсули  $T_k$  біля значення 273 К і тому при розрахунку теплообміну можна приймати  $T_k = 273\text{K}$ .

На підставі вищевикладеного математичне формулювання нестационарної крайової задачі теплопровідності процесу плавлення ЛГК при граничних умовах третього роду з урахуванням умови Стефана та припущенням, що  $T_k = T_2 = 273\text{ K}$  має такий вигляд:

$$\frac{\partial T_2}{\partial \tau} = a_2 \left( \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_2}{\partial z^2} \right) \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_1}{\partial \tau} + \frac{\partial T_1}{\partial x} w_x + \frac{\partial T_1}{\partial y} w_y + \frac{\partial T_1}{\partial z} w_z = \\ \frac{\lambda}{\rho c} \left( \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2} \right) \end{aligned} \quad (21)$$

$$\rho \frac{\partial w_x}{\partial \tau} = \rho g_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} \right) \quad (22)$$

$$\rho \frac{\partial w_y}{\partial \tau} = \rho g_y - \frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left( \frac{\partial^2 w_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_y}{\partial z^2} \right) \quad (23)$$

$$\rho \frac{\partial w_z}{\partial \tau} = \rho g_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left( \frac{\partial^2 w_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_z}{\partial z^2} \right) \quad (24)$$

$$\frac{\partial p}{\partial \tau} + \frac{\partial(\rho w_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho w_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w_z)}{\partial z} = 0 \quad (25)$$

$$\lambda_2 \left( \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_2}{\partial z^2} \right) + L \rho \frac{dV}{d\tau} = \lambda \left( \frac{\partial T_1}{\partial n} \right)_{n \rightarrow 0} \quad (26)$$

$$\lambda \left( \frac{\partial T_1}{\partial n} \right)_{n \rightarrow 0} = \alpha_\kappa (T_{\text{кан}} - T_1) = \alpha_{\text{эф}} (T_1 - T_{\text{ср}}) \quad (27)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial n} = 0 \quad (28)$$

$$T_2((x=0, y=0, z=0), (\tau=0)) = T_y \quad (29)$$

$$T_2((x=R_0 - \varepsilon, y, z), (\tau=0)) = T_{nl} \quad (30)$$

$$T_2((x=R_0 - \varepsilon, y, z), \tau) = T_1((x=R_0 - \varepsilon, y, z), \tau) = T_{nl}, \quad (31)$$

$$L = L_L(1-m) + \Delta H_{\text{плавлення}} m_L \quad (32)$$

Поставлена крайова задача досить складна, тому для визначення часу плавлення ЛГК в першому наближенні доцільно розглянути систему рівнянь(26), (27) з припущенням, що  $T_2 = T_\kappa = 273$  К. В цих рівняннях три невідомих  $dV/d\tau$ ,  $\alpha_\kappa$ ,  $T_1$  і для розв'язку цієї системи необхідно додатково знати або закон зміни  $T_1$ , або залежність для визначення  $\alpha_\kappa$ . На основі аналізу літературних джерел не було знайдено доцільне обґрунтування вибору закону зміни  $T_1$ . З вищенаведеної фізичної моделі процесу плавлення ЛГК випливає висновок, що в переважній більшості випадків гідратоутворюючий агент буде виділятися у вигляді бульбашок газу.

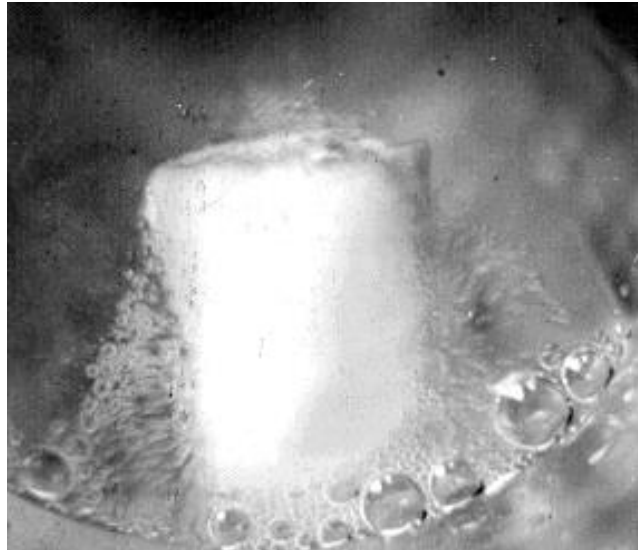


Рис.12. Плавлення ЛГК у водному середовищі при  $P = \text{const}$ .

Літературних даних для розрахунку  $\alpha_k$  в цьому випадку також недостатньо, що викликає необхідність експериментальних досліджень.

Дослідження процесу плавлення ЛГК здійснювалося в тому ж пристрої, в якому вони і утворювалися. Плавлення відбувалося при  $P = \text{const}$  внаслідок подачі в міжтрубний простір теплоносія, підігрітого до  $T > T_2$ . Візуальними спостереженнями було виявлено, що процес плавлення ЛГК у водному середовищі по характеру зародкоутворення бульбашок гідратоутворюючого агента, способу їх росту та руху схожі на аналогічні при бульбашковому кипінні рідини у великому об'ємі (рис.12). Результати експериментів показали, що  $\alpha_k$  ( $\alpha_2$ ) пропорційний  $m^{0,65}$  (рис.13) та  $q_0^2$ .

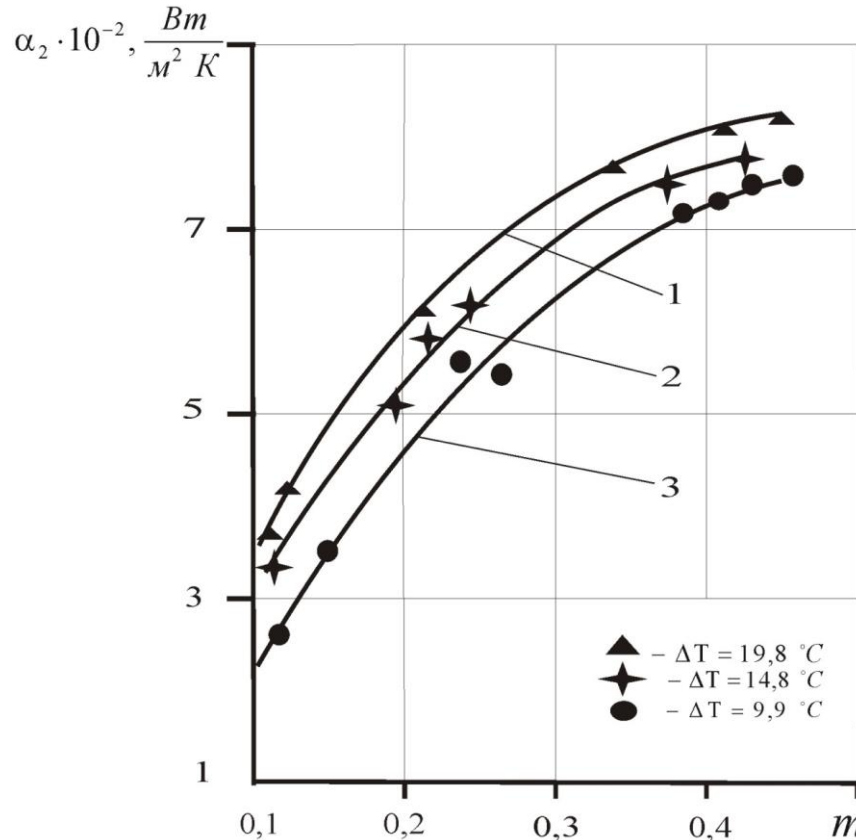


Рис.13.Залежність коефіцієнта тепловіддачі до ЛГК від частки в ній газогідратів.

На основі отриманих експериментальних даних та з урахуванням згаданої вище аналогії нами для інженерних розрахунків теплообміну при плавленні ЛГК модифіковано рівняння Лабунцова для бульбашкового кипіння рідини у великому об'ємі. Пропоноване рівняння має наступний вигляд:

$$Nu = 0,45 \cdot Re_*^{0,65} \cdot Pr^{0,33} \quad (33)$$

де  $Nu = \alpha_2 \cdot l_* / \lambda$ ,  $Re_* = q_0 \cdot l_* / (\Delta H_{n,зидр} \cdot (\mu_{CO_2} / \mu_{зидр}) \cdot m) \cdot \rho'' \cdot v$ ,  $Pr = \nu / a$  – числа Нуссельта, Рейнольдса, Прандтля;  $l_* = c_p \cdot \rho' \cdot \sigma \cdot T / [(\Delta H_{n,зидр} \cdot (\mu_{CO_2} / \mu_{зидр}) \cdot m) \cdot \rho'']^2$  – характерний розмір. Межі застосування рівняння (33) знаходяться в діапазоні  $10^2 < Re_* < 10^4$ ;  $Pr = 0,86 \dots 7$ ;  $0,1 < m < 0,5$ , а максимально можлива похибка визначення  $\alpha_2$  по цьому рівнянню не перевищує 30 %.

**В шостому розділі** приведені результати досліджень систем охолодження з газогідратними холодильними машинами і холодоакумуляторами.

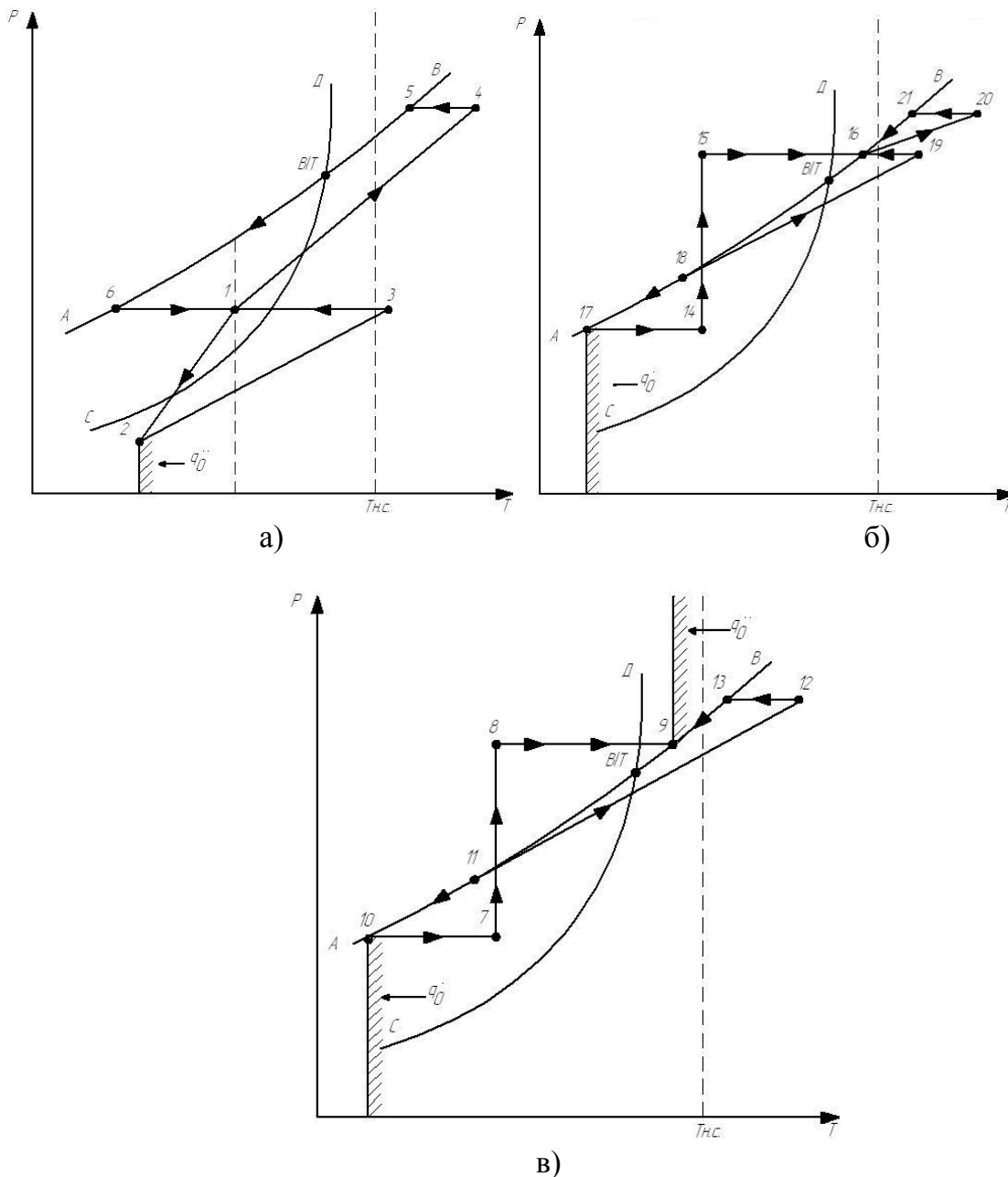


Рис. 14. Зворотні термодинамічні цикли, які включають процеси утворення і плавлення газогідратів, з отриманням холоду при: а) плавленні газогідратів; б) кипінні гідратоутворюючого агента, який в цьому випадку є одночасно і холодильним; в) кипінні гідратоутворюючого агента та плавленні газогідратів на різних температурних рівнях:

т.т. 1, 7, 14 - утворення газогідратів; 1-2, 9-7, 16-14 - дроселювання води та газогідратної суспензії; 1-4, 2-3, 11-12, 16-20, 18-19 - стискування парів агента; 3-1, 4-5, 12-13, 19-16, 20-21 - охолодження парів агента; т.т. 6, 10, 11, 17 - кипіння рідкого агента; т.т. 5, 13, 16, 21 - конденсація парів агента; 5-6, 9-10, 13-11, 16-17, 18-17, 21-18 - дроселювання рідкого агента; 6-1, 10-7, 17-14 - підігрів парів агента; 7-8, 14-15 - стискування водогазгідратної суспензії; 8-9, 15-16 - підігрів суспензії; т.т. 9, 16 - плавлення газогідратів в складі суспензії.

Суттєва відмінність  $T$  двофазної рівноваги гідратоутворюючого агента та його рівноважної  $T$  гідратоутворення дозволяють реалізувати термодинамічні цикли з отриманням холоду при: 1) кипінні гідратоутворюючого агента, який в цьому випадку є

одночасно і холодильним; 2) плавленні газогідратів; 3) кипінні гідратоутворюючого агента та плавленні газогідратів на різних температурних рівнях.

На рис.14 зображено такі зворотні цикли для умови, коли  $T$  верхньої інваріантної точки  $T_{BIT}$  менше температури навколишнього середовища  $T_{н.с.}$ .

Використання в якості холодопродуктивного процесу плавлення газогідратів при  $P$ , близькому до атмосферного, утворених при більш високому  $P$  в прямоконттактному процесі з двофазним холодильним агентом, який є одночасно і гідратоутворюючим, дозволяє в кілька разів зменшити кількість циркулюючого агента в основному циклі 1-2-3(рис.14а) при тій же холодопродуктивності, що визначається відношенням теплот гідратоутворення і кипіння холодоагента  $\cong 6 \div 8$ .

Поглинання пари холодильного (гідратоутворюючого) агента, що виділяється в процесі кипіння при низькій температурі  $T_{17}$ (рис. 14б), шляхом утворення газогідратів при тому ж тиску кипіння  $P_{17}$ , але більш високій температурі  $T_{14}$ , з наступним їх плавленням при більш високому тиску  $P_{15}$ , зменшує роботу парокомпресійного циклу 18-19-16-20-21 (рис. 14в) внаслідок суттєвого зменшення відношення тисків в процесах конденсації і кипіння:  $P_{21}/P_{16}, P_{16}/P_{18} < P_{21}/P_{17}$ .

Для інтервала помірно низьких температур  $-40^{\circ}\text{C} \div +15^{\circ}\text{C}$  розроблено схемні рішення систем охолодження та цикли, які в них здійснюються з використанням в якості гідратоутворюючих агентів  $R-21, R-22, R-134a, R-744(\text{CO}_2)$ ,пропана. Енерговитрати в газогідратних холодильних циклах менше на 20-30 %, ніж у звичайному термодинамічному циклі парокомпресійної холодильної машини.

Як відомо, застосування холодоакумуляторів дозволяє підвищити ефективність охолоджувальних системи та розширити області використання природного холоду. Великі значення теплот гідратоутворення, високі значення швидкостей процесів утворення і плавлення газогідратів, які можна здійснювати без адгезії кристалів до теплообмінних поверхонь, обґрунтовують доцільність розробки та дослідження газогідратних акумуляторів холоду(ГАКХ).

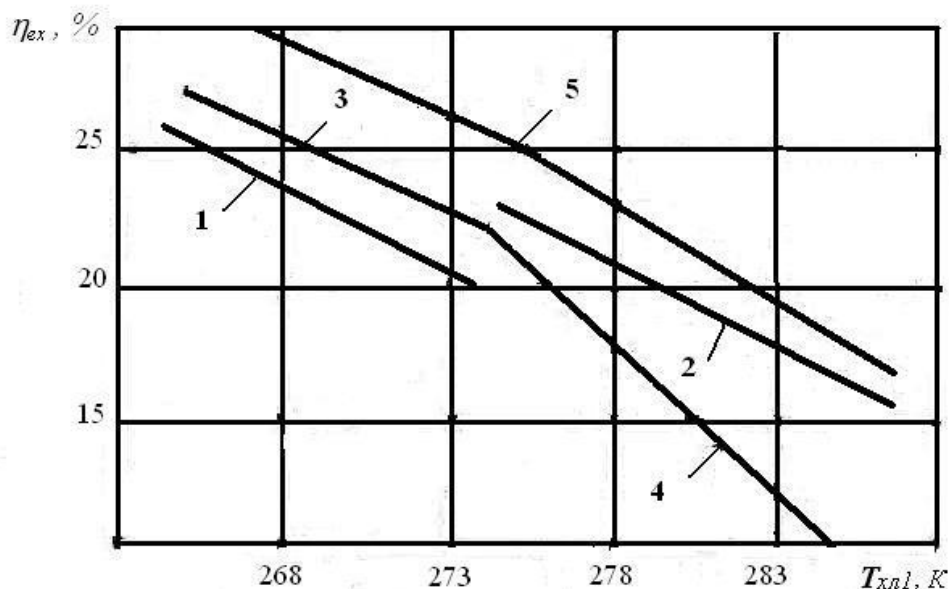


Рис.15. Залежність  $\eta_{ex}$  системи охолодження з різними типами холодоакумуляторів від температури холодоносія  $T_{хл1}$ :

1-розсіл; 2-вода; 3-евтектичний лід; 4- водний лід; 5- газогідрати

Нами розроблено схеми конструкцій ГАКХ, склад акумулюючих речовин і способи акумулювання холоду для систем охолодження: 1) з парокомпресійними та сорбційними холодильними машинами; 2) з використанням природного холоду для зберігання плодоовочевої продукції.

Порівняльний термодинамічний аналіз для інтервала помірно низьких температур показав, що ексергетичний к.к.д.  $\eta_{ex}$  систем охолодження з холодильними машинами і ГАКХ в 1,2÷1,5 раза вище, ніж з традиційними холодоакумуляторами (рис.15). Слід також прийняти до уваги, що подача водогазгідратної суспензії безпосередньо в пристрої охолодження додатково збільшує  $\eta_{ex}$  в 1,2÷1,3 раза.

При термодинамічному аналізі систем охолодження плодоовочевої продукції, використовуючих природний холод, порівнювали  $\eta_{ex}$  запропонованої системи з динамічною теплоізоляцією і локалізацією теплопритоків в теплий період доби холодом, накопиченим в ГАКХ в нічний (холодний) період і традиційної системи активного вентилявання овочесховищ.

Ексергетичний к.к.д системи з акумулятором холоду визначали за таким виразом:

$$\eta_{ex} = \frac{E_k}{E_z} = \frac{E_{п1} + E_{п}}{E_{з1} + E_{зар} + E_{роз}},$$

де  $E_k, E_z$  – ексергія корисна і затрачена;  $E_{п1}, E_{п}$  – ексергія охолоджуваної продукції та холодного(нічного) атмосферного повітря, необхідна для локалізації теплопритоків;  $E_{з1}, E_{зар}, E_{роз}$  – затрачена ексергія на активне вентилявання, зарядку та розрядку акумулятора.

Проведені на основі розробленої методики розрахунки для вибраного в якості прикладу секційного картоплесховища з масою картоплі  $M=1000$  тн та прийнятого темпа охолодження  $1^\circ\text{C}/\text{добу}$ , показали, що затрати ексергії на охолодження в системі з ГАКХ менші на 10%÷30%, а  $\eta_{ex}$  в 1,1÷1,5 раза вище, ніж в традиційній (рис.16).

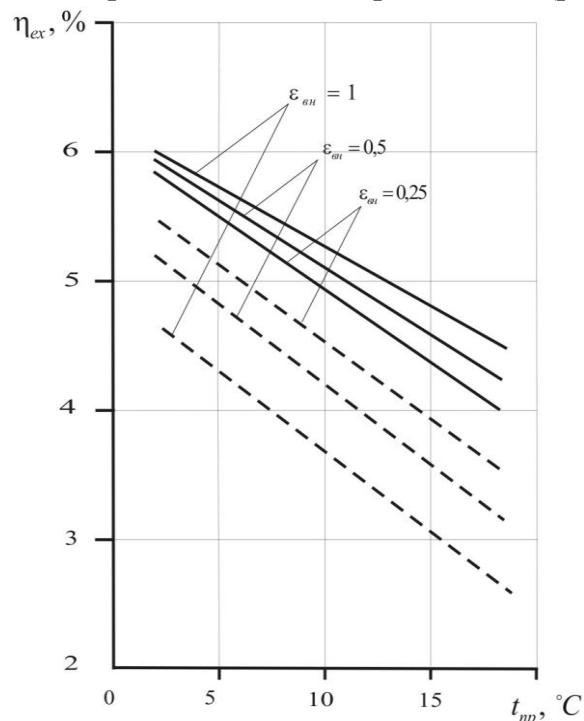


Рис.16. Залежність  $\eta_{ex}$  системи охолодження сховища від зовнішніх теплопритоків  $\varepsilon_{вн}$  та температури картоплі  $t_{пр}$ : система охолодження--- - без холодоакумулятора; ——— - з холодоакумулятором.

Крім того, внаслідок локалізації зовнішніх теплопритоків зменшується усушка продукції в результаті зменшення втрати нею води в 1,1-1,2 рази.

На основі отриманих результатів експериментальних і теоретичних досліджень було розроблено і створено дослідно-промислові (макетні) зразки ГАКХ для систем охолодження з холодильними машинами та для систем з використанням природного холоду відповідно номінальною холодоємністю 100 МДж і 90 МДж.

Акумулятор холодоємністю 100 МДж випробовувався у Всеросійському науково-дослідному інституті холодильної промисловості (м. Москва) на стенді з холодильною машиною на базі 2 ФУБС 9 та контуром циркуляції холодоносія.

Отримані дані на початку процесу зарядки добре співвідносяться з результатами лабораторних досліджень. Але через  $600 \div 900$  с швидкість зарядки (гідратування) знижувалась до  $25 \div 30$  кВт/м<sup>3</sup>, що пояснюється з однієї сторони недостатньою величиною поверхні теплообміну в акумуляторі, а з іншої сторони погіршенням умов перемішування внаслідок збільшення концентрації газогідратів  $\xi_r > 25\% \div 30\%$ . Це підтверджує доцільність нашої пропозиції про розділення в акумуляторі зон утворення і накопичення газогідратів.

Робота ГАКХ в режимі розрядки підтвердила правомірність висновку про лімітуючий вплив зовнішнього теплообміну на швидкість розрядки (плавлення).

В ГАКХ холодоємністю 90 МДж поєднуються теплообмін через поверхню між холодоносієм (вода, яка не ввійшла у склад газогідратів) і зовнішнім джерелом холоду (атмосферне повітря в холодний період доби) та прямоконттактний теплообмін ГА з водою при утворенні і плавленні газогідратів.

Всі елементи акумулятора сконпоновані в одному блоці, розміщеному на шасі одновісного автомобільного причепа, що дозволяє його транспортувати та підключати до любого споживача. Для циркуляції гідратної води використовується вихровий насос ВКС-1/16 з модернізованою конструкцією сальника, а для циркуляції

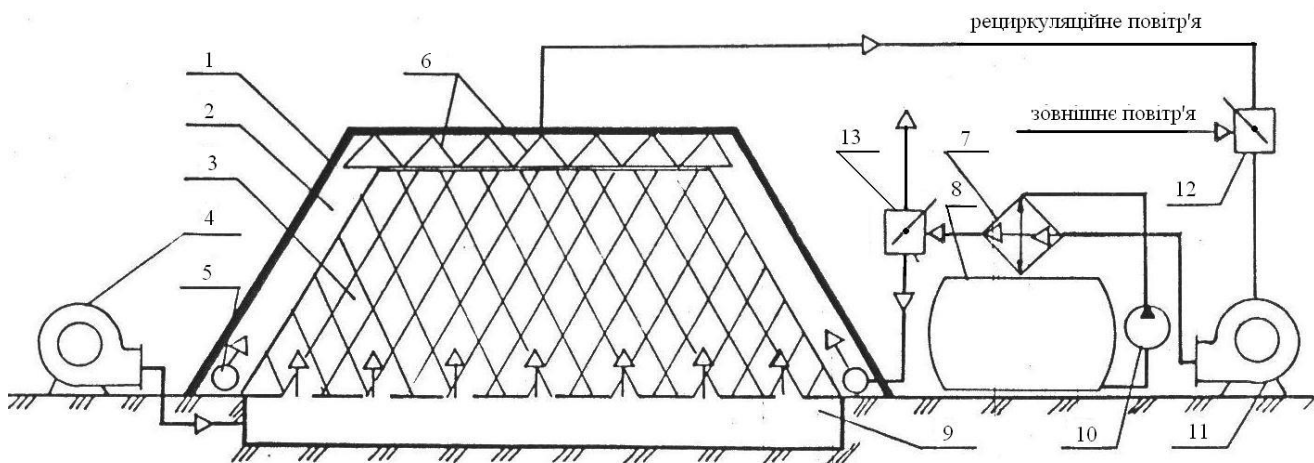


Рис.17. Схема системи охолодження кагату цукрового буряка з динамічною теплоізоляцією та газогідратним акумулятором природного холоду:

1- покриття з поліетиленової плівки; 2- повітряний прошарок; 3- буряк; 4- вентилятор системи активного вентилявання; 5- повітропровод для подачі повітря з холодоакумулятора; 6- каркас з металічних ферм; 7- повітроохолоджувач; 8- холодоакумулятор; 9- повітропровод для активного вентилявання; 10- насос гідратної води; 11- вентилятор холодоакумулятора; 12,13-триходовий клапан.

гідратоутворюючого агента, з ціллю попередження попадання мастила в зону гідратоутворення, розроблено та створено крейцкопфний компресор на базі стандартного компресора 2 ФВ-4/4,5.

Попередні стендові випробовування виявили недоліки в роботі сальника насоса гідратної води та конструкції пристрою для вводу ГА в зону гідратоутворення. Після заміни в сальнику насоса пари тертя на пару графіт-сталь та зміни конструкції згаданого вище пристрою і розміщенням його в паровій частині ємності акумулятора було досягнуто умов стійкої роботи останнього в різних режимах.

Основні стендові випробовування показали, що при температурах циркулюючого повітря  $279 \div 283 \text{ K}$  процес зарядки здійснюється з початковою швидкістю  $50 \div 60 \text{ кВт/м}^3$ , яка через  $900 \div 1500 \text{ с}$  спрямовується до значень  $20 \div 30 \text{ кВт/м}^3$ , а холодоємність через  $3600 \div 4200 \text{ с}$  досягає значень  $70 \div 80 \text{ МДж/м}^3$ . Швидкість розрядки обмежувалась тільки умовами зовнішнього теплообміну і складала  $20 \div 35 \text{ кВт/м}^3$ . Дещо менші значення середніх значень швидкостей зарядки і розрядки в порівнянні з лабораторними ми пояснюємо недостатньою поверхнею теплообміну охолоджувача(нагрівача), що не дозволило реалізувати режими роботи зі значеннями теплових потоків, які досягалися в лабораторних умовах.

Промислові дослідження роботи макетного зразка ГАКХ природного холоду здійснювалися на Первомайському цукровому заводі в складі розробленої нами системи активного вентилявання кагата цукрового буряка(рис.19), яка забезпечує не тільки охолодження продукції, а і локалізацію теплопритоків в денний період за допомогою динамічної теплоізоляції і ГАКХ.

Для випробовувань було закладено експериментальний кагат місткістю 980 т і контрольний, такої ж місткості, обладнаний традиційною системою активного вентилявання. При початковому вмісту цукру в буряку 16,7% після зберігання на протязі 34 діб середня цукристість буряка в контрольному кагаті склала 16,02% до загальної маси, а в експериментальному- 16,46% і відповідно втрати маси цукру 2,02% та 1,86%. В цілому вихід цукру збільшився на 0,5% відносно виходу цукру із сировини контрольного кагата.

Результати промислових випробовувань підтвердили працездатність ГАКХ і його окремих вузлів, а також ефективність запропонованої системи охолодження.

## ВИСНОВКИ

У дисертації на основі комплексних експериментальних і теоретичних досліджень вирішена важлива задача розробки науково-технічних основ газогідратної технології, а саме, методів розрахунку обладнання, в якому здійснюються основні процеси цієї технології: утворення і плавлення газогідратів або льодогідратних капсул, схемних рішень технологічних установок і пристроїв, в яких застосовуються або утворюються газові гідрати.

Результати проведених досліджень дозволили сформулювати такі основні висновки:

1. На основі теорії розчинів із застосуванням рівноважних параметрів термодинамічної системи «гідратоутворюючий агент-вода- газогідрат» розроблено та апробовано методику визначення стандартних значень внутрішньої енергії, ентальпії та ентропії процесу гідратоутворення.

2. Розроблено і апробовано модель молекулярно-коагуляційного механізму гідратоутворення, яка дозволяє визначити основні фізичні закономірності процесу та прогнозувати напрямки його інтенсифікації в умовах масової кристалізації, характерної для газогідратних технологічних установок.

3. Доведено доцільність та межі використання етанолу в якості ефективного промотора кінетики гідратуутворення

4. Доведено можливість і справедливість застосування гіпотези ізотропної турбулентності для теоретичного аналізу та адекватного опису конвективного теплообміну з трифазними системами ГА-Н<sub>2</sub>O-ГГ, як при утворенні газогідратів в умовах масової кристалізації, так і при масовому плавленні газогідратів при механічному перемішуванні.

5. Показано, що швидкість протікання процесу масового плавлення газогідратів з безконтактним теплообміном може визначатися з умов теплообміну без урахування особливостей кінетики розкладення газогідратів.

6. Обґрунтовано механізм "консервації" газових гідратів в складі льодогідратних капсул (ЛГК) та підтверджено можливість їх тривалого зберігання в умовах атмосферного тиску і незначних від'ємних температур. Запропоновано фізичні та математичні моделі, які дозволяють наближено визначати час утворення ЛГК та залежність внутрішнього тиску від кількості утвореного льоду.

7. Визначено вплив температури холодоносія, масової частки газогідратів в суспензії, та коефіцієнта тепловіддачі до холодоносія на кінетику утворення ЛГК. На основі аналітичних і чисельних рішень та експериментальних даних запропоновано методику розрахунку часу утворення ЛГК, в т.ч. з "перегрітими" газогідратами.

8. Запропоновано фізичну модель плавлення ЛГК, яка описує протікання процесу в ізохорних умовах, та дозволяє обґрунтувати механізм плавлення льодогідратних капсул, в т.ч. з "перегрітими" газогідратами в ізобарних умовах. На основі комплексних досліджень показано, що кінетика плавлення капсул залежить в основному від масової концентрації газогідратів в капсулі, густини зовнішнього теплового потоку і коефіцієнту тепловіддачі до капсули та розроблено методику визначення часу плавлення ЛГК.

9. Підтверджено можливість і доведено доцільність використання газогідратної суспензії як холодоносія в техніці «помірного» холоду; визначено і обґрунтовано основні фізичні критерії, які забезпечують високу ефективність застосування ГГС в системах охолодження. Показано, що при використанні ГГС енерговитрати зменшуються на 25÷30 % в порівнянні з однофазними холодоносіями.

10. Розроблено схемні рішення енергозберігаючих газогідратних холодильних машин та холодоакумуляторів, новизна яких підтверджена авторськими свідоцтвами та патентами Енерговитрати в ГХМ менші на 20...30% в порівнянні з парокомпресійними, а ексергетичний к.к.д.  $\eta_{\text{ex}}$  систем охолодження з ГАКХ в 1,2÷ 1,5 раза більше, ніж з традиційними холодоакумуляторами.

11. Запропоновано з метою підвищення ефективності енергоресурсозбереження та вирішення екологічних проблем нові, захищені авторськими свідоцтвами та патентами, схемні рішення застосування газогідратів для видобування і підготовки природного газу, запобігання викидів екологічно небезпечних газів в атмосферу, при заморожуванні продукції перед сублімаційною сушкою, виробництва ЛГК та їх технологічного використання для зберігання рослинної продукції, виробництва безалкогольних напоїв, при кутеруванні м'яса і м'ясопродуктів, утилізації CO<sub>2</sub>.

12. Стендові та промислові випробовування макетних зразків ГАКХ номінальною(середньою) холодоємністю 90 МДж і 100 МДж підтвердили, враховуючи масштабний фактор, задовільну узгодженість отриманих даних з результатами лабораторних досліджень кінетики процесів утворення і плавлення гідратів. Запропоновані при розробці та створенні макетних зразків ГАКХ технічні рішення, працездатність яких підтверджена дослідними випробовуваннями на спеціальних стендах та в промислових умовах, доцільно використовувати також при проектуванні та створенні газогідратних установок іншого технологічного призначення.

**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Клименко В.В. Определение параметров сжатого воздуха, осушаемого охлаждением / В.В. Клименко, В.Т. Говорушенко, В.В. Баланюк // Промышленная энергетика. - 1983. - №5. - С. 47-48.
2. Клименко В.В. Экспериментальная оценка процесса гидратообразования при аккумулировании холода / В.В. Клименко // Холодильная техника. - 1986. - №10. - С. 33-36.
3. Корниенко В.Н. Перспективы использования соединений клатратного типа для аккумулирования холода / В.Н. Корниенко, В.В. Клименко // Системы хладоснабжения с аккумуляторами холода: Сборник научных трудов НПО «Агрохолодпром». - 1988. - С. 27-40.
4. Корниенко В.Н. Сравнительная экспериментальная оценка гидратов органических жидкостей как хладоаккумулирующих веществ / В.Н. Корниенко, В.В. Клименко // Системы хладоснабжения с аккумуляторами холода: Сборник научных трудов НПО «Агрохолодпром». - 1988. - С. 41-50.
5. Клименко В.В. Газгидратные аккумуляторы холода / В.В. Клименко, В.Н. Корниенко // Холодильная техника. - 1989. - №1. - С. 33-37.
6. Клименко В.В. Рациональное использование термической неравновесности наружного воздуха / В.В. Клименко, В.Н. Корниенко // Холодильная техника. - 1989. - №6. - С. 25-30.
7. Миронов В.С. Исследование температурного поля замороженных форм / В.С. Миронов, В.В. Клименко, А.В. Скрипник // Проблемы разработки и производства сельскохозяйственных машин: Тематический сборник научных трудов. - К.: УМК ВО – 1990. - С. 159-163.
8. Клименко В.В. Моделювання процесу заморожування газгидратних циліндричних капсул / В.В. Клименко, В.С. Миронов, О.В. Скрипник // Розробка і технологія виробництва сільськогосподарських машин: Збірник наукових праць КІСМ. – 1994. – С. 61–64.
9. Клименко В.В. Термодинамический анализ холодильных установок с аккумуляторами холода / В.В. Клименко, В.Н. Корниенко // Холодильная техника. - 1994. - №6. - С. 13-15.
10. Клименко В.В. Молекулярно- коагуляционный механизм образования газовых гидратов при аккумулировании холода / В.В. Клименко, С.В. Лопатенко // Тепловые режимы и охлаждение радиоэлектронной аппаратуры: Научно-технический сборник. - 1995. - № 1-2. - С. 34- 39.
11. Скрипник А.В. Термодинамика процесса растворения диоксида углерода в воде и свойства гидратов диоксида углерода / А.В. Скрипник, В.В. Клименко, Т.Г. Сабирзянов, В.Н. Корниенко // Придніпровський науковий вісник. Технічні науки. – 1998. – №105(172). - С. 99–105.
12. Скрипник А.В. Анализ аналитических решений об образовании капсулы газовых гидратов диоксида углерода в форме цилиндра / А.В. Скрипник, В.В. Клименко, В.Н. Корниенко // Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація: Збірка наукових праць КДТУ. – 1999. – №5. – С. 224-230.
13. Клименко В.В. Кинетика образования и роста газовых гидратов / В.В. Клименко, С.В. Лопатенко // Наукові записки Кіровоградського державного технічного університету. - 2001. - № 2. - С. 87-92.

14. Скрипник А.В. Аналитический метод определения времени образования капсулы газовых гидратов диоксида углерода / А.В. Скрипник, В.В. Клименко, В.Н. Корниенко // Холодильна техніка і технологія. – 2001. – № 2 (71). – С. 20-23.
15. Клименко В.В. Коагуляционная составляющая процесса образования газовых гидратов / В.В. Клименко, С.В. Лопатенко // Наукові записки Кіровоградського державного технічного університету. - 2002. - №3. - С. 108- 115.
16. Скрипник А.В. Экспериментальная оценка кинетики образования гидратов диоксида углерода в системе " $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ " / А.В. Скрипник, В.В. Клименко// Холодильна техніка і технологія. – 2006. – №4 (102). – С. 50-54.
- 17.Скрипник А.В. Экспериментальная оценка процессов замораживания смеси " $\text{H}_2\text{O} +$  газовые гидраты  $\text{CO}_2$ " / А.В. Скрипник, В.В. Клименко // Холодильна техніка і технологія. – 2007. – № 1 (105). – С. 87-89.
18. Клименко В.В. Процесс плавления гидратных и льдогазгидратных капсул / В.В. Клименко, А.В. Скрипник // Холодильна техніка і технологія. – 2010. – №4 (126). – С. 51-53.
19. Клименко В.В. Экспериментальное исследование плавления льдогазгидратных капсул / В.В. Клименко, А.В. Скрипник // Холодильна техніка і технологія. – 2010. – №5(127). – С. 54-57.
20. Корниенко В.Н. Исследование конвективного теплообмена дисперсных аккумулирующих систем со сплошной жидкой фазой в латентных аккумуляторах холода / В.Н. Корниенко, В.В. Клименко // Научное и техническое обеспечение холодильной промышленности. Сборник научных трудов к 80-летию ВНИХИ – 2010. – С. 38-46.
21. Корниенко В.Н. Технологическое применение льдогазгидратных капсул диоксида углерода в отраслях АПК / В.Н. Корниенко, В.В. Клименко, А.В. Скрипник // Научное и техническое обеспечение холодильной промышленности. Сборник научных трудов к 80-летию ВНИХИ – 2010. – С. 249-258.
22. Клименко В.В. Моделирование адиабатного способу утворення льдогазогидратних капсул / В.В. Клименко, М.М. Педченко, Л.О. Педченко // «Холодильна техніка і технологія». – 2010. - № 6(128). - С. 41-45.
23. Клименко В.В. Заморожування води в порах при адиабатному способі утворення льдогазогидратних капсул / В.В. Клименко, М.М. Педченко, Л.О. Педченко // «Холодильна техніка і технологія». – 2011. - № 1(129). - С. 37-39.
24. Клименко В.В. Определение термодинамических характеристик процесса образования газогидратов на основе теории растворов / В.В. Клименко, А.В. Скрипник // Холодильна техніка і технологія. – 2011. – № 2 (130). – С. 17-19.
25. Клименко В.В. Газогидратные аккумуляторы природного холода в системах активного вентилирования плодоовощехранилищ / В.В. Клименко, А.В. Скрипник , В.Н. Корниенко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. - 2011. - №2. - С. 16-19.
- 26.Скрипник А.В. Определение термодинамических характеристик процесса растворения гидратообразующих газов в воде / А.В. Скрипник, В.В. Клименко // Холодильна техніка і технологія. – 2011. – № 3 (131). – С. 67-69.
27. Клименко В.В. Експериментальне дослідження взаємодії гетерогених систем, які містять газогідрати, з конструкційними та ущільнюючими матеріалами/ В.В. Клименко, О.В. Бандуріна, В.М. Корнієнко // Галузеве машинобудування та будівництво: збірник наукових праць ПолтНТУ. - 2011. - Вип. 1(29). - С. 225-229.
28. Скрипник О.В. Газогідратна технологія утилізації двооксиду вуглецю із сатураторного газу цукрового виробництва / О.В. Скрипник, В.В. Клименко // Техніка в

сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація: Збірник наукових праць КНТУ. – 2011. – Вип.24 (ч. 1). – С. 257-264.

29. Клименко В.В. Численное решение краевой задачи нестационарной теплопроводности при образовании льдогазгидратных капсул/ В.В. Клименко, А.В. Скрипник, Вит.В. Клименко// Холодильна техніка і технологія. – 2011. – №5(133). – С. 67-69.

30. Клименко В.В. Исследование фазовых равновесий в системах с газогидратами  $\text{CO}_2$  и определение термодинамических характеристик образования гидратов  $\text{CO}_2$  / В.В. Клименко, А.В. Скрипник // Холодильна техніка і технологія. – 2011. – № 6(134).– С. 15-18.

#### **Авторські свідоцтва і патенти України:**

31. А. с. 1368453 СССР, МКИ<sup>5</sup> B26 J 25/00. Способ получения холода / В.В. Клименко, Ю.П. Денисов. (СССР). – № 3540678/25-04; заявл. 16. 10. 87; опубл. 24.12.87. Бюл. № 9.

32. А.с. 1437641 СССР, МКИ<sup>5</sup> F 25 B15/02. Способ получения холода / В.В. Клименко, Ю.П. Денисов. (СССР). – № 4107912/23-06; заявл. 13. 06. 86; опубл. 15.11.88. Бюл. № 42.

33. А.с.1719813 СССР, МКИ<sup>5</sup> F 25 B15/02. Способ получения холода / В.В. Клименко. (СССР).- № 4779423/06; заявл. 09.01.1990; опубл.15.03.92. Бюл.№10.

34. А. с. 1458662 СССР, МКИ<sup>5</sup> C12 C1/00. Установка для производства ледяных капсул, наполненных газовыми гидратами / В.В. Клименко, Ю.П. Денисов. (СССР). – № 33311321/22-01; заявл. 23. 12. 86; опубл. 02.02.89, Бюл. № 6.

35. А.с. 1420316 СССР, МКИ<sup>5</sup> F25 B 1/00. Холодильная установка / В.В. Клименко, В.Н. Корниенко, В.И. Ивахнов. (СССР).- №4171368/23-06; заявл. 31.12.86; опубл. 30.08.88. Бюл.№ 32.

36. А.с. 1657897 СССР, МКИ<sup>5</sup> F25 B 1/00. Холодильная установка / В.Н. Корниенко, В.В. Клименко, Н.Д. Малова. (СССР).- №4628802/06; заявл. 29.12.88; опубл. 23.06.91. Бюл.№ 23.

37. А. с. 1409829 СССР, МКИ<sup>5</sup> F25 D3/00. Способ термостатирования объектов, находящихся в условиях колебаний тепловой нагрузки / В.В. Клименко, Ю.П. Денисов. (СССР). – № 4003290/31-13; заявл. 03. 01. 86; опубл. 15.07.88. Бюл. № 26.

38. А.с. 1716272 СССР, МКИ<sup>5</sup> F25 B 15 / 00. Холодильная установка / В.В. Клименко, В.Н. Корниенко и В.П. Латышев. (СССР).- № 4780215/ 06; заявл. 01. 12.89; опубл. 29.02.92. Бюл. № 8.

39. А.с. 1620792 СССР, МКИ<sup>5</sup> F25 Д 3/00. Аккумулятор холода/ В.Н. Корниенко, В.В. Клименко, Н.Д. Малова. (СССР).- №4499740/13; заявл. 31.10.88; опубл.15.01.91. Бюл.№ 2.

40. А.с. 1449795 СССР, МКИ<sup>5</sup> F25 Д 3/00. Аккумулятор холода / В.Н. Корниенко, В.В. Клименко, В.И. Ивахнов (СССР).- №4271567/28-13; заявл. 30.06.87; опубл. 07.01.89. Бюл.№ 1.

41. А.с. 1620792 СССР, МКИ<sup>5</sup> F25 Д 3/00. Аккумулятор холода/ В.Н. Корниенко, В.В. Клименко, Н.Д. Малова. (СССР).- №4499740/13; заявл. 31.10.88; опубл.15.01.91. Бюл.№ 2.

42. А.с. 1530161 СССР, МКИ<sup>4</sup> А 23 C3/04. Устройство для охлаждения жидкости / В.Н. Корниенко, В.В. Клименко, Н.Н. Машкова и Л.К. Казеннов (СССР).- №43701120/30-13; заявл. 28.01.88; опубл.23.12.89. Бюл.№ 47.

43. А.с. 1449795 СССР, МКИ<sup>5</sup> F25 Д 3/00. Аккумулятор холода / В.Н. Корниенко, В.В. Клименко, В.И. Ивахнов (СССР).- №4271567/28-13; заявл. 30.06.87; опубл. 07.01.89. Бюл.№ 1.

44. А. с. 1227132 СССР, МКИ<sup>4</sup> А 01 F 25/08. Устройство для хранения растительной продукции / В.И. Ивахнов, В.Н. Корниенко, В.В.Клименко, Ю.Б. Богачук, Н.Н. Рослов(СССР). – № 3819452/28-13; заявл. 30. 11. 84; опубл. 30.04. 86. Бюл. № 16.

45. А.с. 1307179 СССР, МКИ<sup>4</sup> F 25 D 3 /00. Аккумулятор холода / В.В. Клименко В. И. Ивахнов, В. Н. Корниенко (СССР).- № 3991337/ 38-13; заявл.19.12.85; опубл. 30.04.87. Бюл. № 16.

46. А.с. 1784807 СССР, МКИ<sup>3</sup> B26 J 25/00. Аккумулятор холода / В.В. Клименко, Ю.И. Демьяненко (СССР). – № 36390959/25-06; заявл. 25. 12. 91; опубл. 16.03.92. Бюл. № 48.

47. А.с. 1476271 СССР, МКИ<sup>4</sup> F 25 B 1 /00. Холодильная установка/ В.В. Клименко, Ю.Ф. Пухкой (СССР).- № 4003287/23-06; заявл.03.01.87; опубл. 30.04.89. Бюл. № 16.

48. А.с. 1117434 СССР, МКИ<sup>4</sup> F 25 J 3 /08. Способ осушки сжатого газа и устройство для его осуществления / В.В. Клименко, Л.Ф. Смирнов, А.В. Владимирский, В.Т. Говорушенко (СССР).- 3407619/ 23-26; заявл.16.03.82; опубл. 07.10.84. Бюл. № 37.

49. А.с. 1456723 СССР, МКИ<sup>4</sup> F 25 B 41 /04, F 16 K 31 /145. Терморегулирующий вентиль для холодильных установок/ А.Л. Коба, В.В. Клименко, Ю.П. Денисов(СССР).- № 4246259/23-06; заявл.19.05.87; опубл.07.02.89. Бюл. № 5.

50. А.с. 1765644 СССР, МКИ<sup>4</sup> F 26 B 1 /00. Холодильная установка/ В.В. Клименко, А.А. Заторский(СССР).- № 4779424/06; заявл.09.01.90; опубл. 30.09.92. Бюл. № 36.

51. Патент України 23179 А, F25D 3/00 F25C 1/18. Установка для виробництва льодяних капсул, які наповнені газовими гідратами діоксиду вуглецю./В.В. Клименко, В.Н. Корнієнко (RU), Віт.В. Клименко, Ю.П. Денисов, І.Г. Чумак; заявник і патентовласник В.В. Клименко.- № 96093438-заявл. 03.09.96; опубл.19.05.98. Бюл. № 6.

52. Патент України 34661 А, МПК C12C1/06. Установка для виробництва льодяних капсул, наповнених газовими гідратами вуглекислого газу / О.В. Скрипник, В.А. Кошурко, В.В. Клименко; заявник і патентовласник Кіровогр. націон. техніч. університ. – №98126464; заявл. 08. 12. 98; опубл. 15.03.2001. Бюл. № 2.

53. Патент України № 52725, МПК А 23K7. Спосіб закладання рослинної маси при виробництві силосу./ В.В Клименко, О.В. Скрипник; заявник і патентовласник Кіровогр. націон. техніч. університ.- u201001446- заявл. 12.02.2010; опубл. 10.09.2010. Бюл.№17.

54. Патент України 40031 А, 7 A23L2/26. Лінія виробництва безалкогольних шипучих напоїв. / О.В. Скрипник, В.О. Кошурко, В.В Клименко; заявник і патентовласник Кіровогр. націон. техніч. університ. – № 98126461; заявл. 08. 12. 98; опубл.16.07.2001. Бюл. № 6.

55. Патент України 53196, МПК Е 21 В 43/00, F 04 1/00/. Спосіб видобування і підготовки природного газу / В.В.Клименко, М.Л. Зоценко, М.М. Педченко, Л.О. Педченко; заявник і патентовласник Полтав. націон. техніч. університ. ім. Ю. Кондратюка- u201004096; заявл. 08.04.2010; опубл.27.09.2010. Бюл. № 18.

56. Патент України 53195, МПК Е 21 В 43/00, F 04 1/00/. Установка для підготовки природного газу / В.В.Клименко, М.Л. Зоценко, М.М. Педченко, Л.О. Педченко; заявник і патентовласник Полтав. націон. техніч. університ. ім. Ю. Кондратюка.- u201004095; заявл. 08.04.2010; опубл.27.09.2010. Бюл. № 18.

57. Патент України 35850 А, МПК 6 F 25 J 1 /00. Установка для виробництва вуглекислого газу./ О.В. Скрипник, В.О. Кошурко, В.В Клименко; заявник і

патентовласник Кіровогр. націон. техніч. університ.- 99010126; заявл.10.01.1999; опубл.16.04.2001.Бюл. № 3.

58. Патент України 35831 А, МПК 6 C12C1/06. Спосіб виробництва льодяних капсул, наповнених газовими гідратами вуглекислого газу. / О.В. Скрипник, В.А. Кошурко, В.В. Клименко; заявник і патентовласник Кіровогр. націон. техніч. університ. – № 98126460; заявл. 08. 12. 98; опубл. 16.04.2001. Бюл. № 3.

59. Патент України 58308, МПК А22 С11/00.Спосіб кутерування м'яса та м'ясопродуктів./ В.В. Клименко, О. В. Скрипник; заявник і патентовласник Кіровогр. націон. техн. університ. – u 201010959; заявл. 13.09.2010; опубл. 11.04.2011. Бюл. №7.

60. Патент України 59679, МПК А23 В 4/06. Спосіб заморожування продукції для подальшого сублімаційного сушіння / В.В. Клименко, О.В. Скрипник, О.В. Бандуріна, В.М. Корнієнко; заявник і патентовласник Полтав.. націон. техніч. університ. ім.Ю.Кондратюка – u 201013222; заявл. 08.11.2010; опубл. 25.05.2011. Бюл. №10.

61. Патент України 61109, МПК F 25 J 1/00. Спосіб утворення льодогазогідратних капсул/ В.В.Клименко, М.Л. Зоценко, М.М. Педченко, Л.О. Педченко; заявник і патентовласник Полтав. націон. техніч. університ. ім. Ю. Кондратюка. - u 201014718; заявл.08.12.2010; опубл. 11.07.2011. Бюл. № 13.

62. Патент України 65801, МПК F 25 45/00. Спосіб запобігання викидам в атмосферу екологічно небезпечних газів./ О.В. Бандуріна, В.В. Клименко, В.М. Корнієнко; заявник і патентовласник Полтав. націон. техніч. університ. ім. Ю. Кондратюка - u201108260; заявл. 01.07.2011; опубл. 12.12.2011. Бюл. № 3.

63. Патент України 65802, МПК F 25 45/00. Пристрій для запобігання викидам в атмосферу екологічно небезпечних газів./ О.В. Бандуріна, В.В. Клименко, В.М. Корнієнко; заявник і патентовласник Полтав. націон. техніч. університ. ім. Ю. Кондратюка - u201108261; заявл. 01.07.2011; опубл. 12.12.2011. Бюл. № 3.

#### **Публікації в матеріалах конференцій (матеріали доповідей і тези)**

64. Клименко В.В. Повышение эффективности производства безалкогольных напитков путем применения газгидратной технологии/ В.В. Клименко, В.Ф. Рекрут//Тезисы докладов Республиканской научно- технической корференции «Интенсификация технологий и совершенствование оборудования перерабатывающих отраслей АПК». - Киев: КТИПП. - 1989. - С. 295.

65. Корниенко В.Н. Исследование новых рабочих веществ аккумуляторов тепловой энергии для систем охлаждения предприятий АПК / В.Н. Корниенко, В.В. Клименко// Тезисы докладов Республиканской научно- технической конференции «Интенсификация технологий и совершенствование оборудования перерабатывающих отраслей АПК». - Киев: КТИПП. - 1989. - С. 229.

66.Клименко В.В. Применение хладоаккумуляторов в системах активного вентилирования картофлехранилищ / В.В. Клименко, А.В. Скрыпник // Тезисы докладов Республиканской научно- технической конференции «Проблемы конструирования и технологии производства сельскохозяйственных машин». Часть 2. - Кировоград: КИСМ. - 1991. – С. 25.

67. Клименко В.В. Молекулярно- коагуляционный механизм образования газовых гидратов / В.В. Клименко, С.В. Лопатенко, Л.М. Лопатенко // Шестнадцатая конференция стран СНГ по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем: Тезисы докладов. - Одесса: ОГУ им. Мечникова. - 1993. - С. 12.

68. Клименко В.В. Кинетика образования и роста газовых гидратов / В.В. Клименко, С.В. Лопатенко, Л.М. Лопатенко // Шестнадцатая конференция стран СНГ по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем: Тезисы докладов. - Одесса: ОГУ им. Мечникова. - 1993. - С. 13.

69. Клименко В.В. Учет электростатических вкладов в кинетику процесса роста газовых гидратов / В.В. Клименко, С.В. Лопатенко, Л.М. Лопатенко // Семнадцатая конференция стран СНГ по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем: Тезисы докладов. - Одесса: ОГУ им. Мечникова. - 1996. - С. 125.

70. Клименко В.В. Газовые гидраты: физико-химические закономерности образования и роста / В.В. Клименко, С.В. Лопатенко, Л.М. Лопатенко // Восемнадцатая конференция стран СНГ по вопросам дисперсных систем: Тезисы докладов. - Одесса: ОГУ им. Мечникова. - 1998. - С. 47.

71. Клименко В.В. Кинетика процесса зарядки газгидратных хладоаккумуляторов / В.В. Клименко, С.В. Лопатенко // Всесоюзная научно-техническая конференция: Холод-народному хозяйству: Тезисы докладов. - Л.: ЛТИХП. - 1991. - С. 122.

72. Клименко В.В. Исследование процесса замораживания газгидратных цилиндрических капсул конечного размера / В.В. Клименко, В.С. Миронов, В.Ф. Рекрут // Всесоюзная научно-техническая конференция: Холод - народному хозяйству: Тезисы докладов. - Л.: ЛТИХП. - 1991. - С. 349.

73. Клименко В.В. Экспериментальное исследование конвективного теплообмена в газгидратном хладоаккумуляторе / В.В. Клименко, В.Н. Корниенко // Всесоюзная научно-техническая конференция: Холод - народному хозяйству: Тезисы докладов. - Л.: ЛТИХП. - 1991. - С. 29.

74. Клименко В.В. Математическое моделирование процесса гидратообразования при аккумуляции холода / В.В. Клименко, В.В. Гончаров, Г.Б. Филимоных // Всесоюзная научно-практическая конференция «Пути интенсификации производства с применением искусственного холода в отраслях агропромышленного комплекса, торговле и на транспорте». Секции II, III: Тезисы докладов. - Одесса: ОТИХП. - 1989. - С. 78.

75. Корниенко В.Н. Анализ вариантных решений газгидратного хладоаккумулятора для различных охлаждающих систем / В.Н. Корниенко, В.И. Ивахнов, В.В. Клименко // Искусственный холод в отраслях агропромышленного комплекса: Всесоюзная научно-практическая конференция. Кишинев, 24-25 декабря 1987 г. - Секция III. - Тезисы докладов. - М.: ВНИКТИхолодпром. - С. 12.

76. Скрипник А.В. Линия по производству шипучих безалкогольных напитков кристаллогидратным методом / А.В. Скрипник, В.В. Клименко // Динаміка наукових досліджень -2005: Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції (20-30 червня 2005 р., Дніпропетровськ, Україна). Том 51, Технічні науки - Дніпропетровськ: Наука і освіта. - 2005. - С. 55-59.

77. Скрипник А.В. Аналитический метод определения времени образования капсулы газовых гидратов диоксида углерода в замкнутой полости./ А.В.Скрипник, В.В.Клименко, В.В. Пукалов //Материали МЕЖДУНАРОДНА НАУЧНА ПРАКТИЧНА КОНФЕРЕНЦИЯ [“НАУЧНО ПРОСТРАНСТВО НА ЕВРОПА – 2008”], (гр. София, Република България, 15- 30 апр. 2008 г.) // София, «БялГРАД-БГ» ООД, Том 27 Технологии.-2008.- С. 23-27.

78. Скрипник А.В. Установка для утилизации диоксида углерода из сатураторного газа./ А.В.Скрипник, В.В. Клименко, С.В. Конончук // Materialy MIEDZYNARODOWEJ NAUKOWI-PRAKTYCZNEJ KONFERENCJI [“NAUKOWYM PROGRES NA RUBIEZY

TYSIACLECI – 2008”], ( Przemysl, Polska, 1-15 czerwca 2008 r.)// Przemysl,”Nauka i studia”,Tym 17. Chemia i chemiczne technologie. Ekologia. - 2008. - S. 57-59.

79. Жук Г.В. Применение гидратов в технологиях хранения  $\text{CO}_2$  / Г.В. Жук, А.И. Пятничко, П.Ф. Гожик, В.В. Клименко // Энергоефективність- 2010: Тези доповідей міжнародної науково- практичної конференції (19- 21 жовтня 2010 р., Київ, Україна)- К.: Інститут газу НАНУ. – 2010. - С. 48- 51.

80. Клименко В.В. Термодинамічні та кінетичні методи попередження газогідратних відкладень при добуванні та промисловій підготовці до транспортування природного газу /В.В. Клименко, О.Л. Мельников, С.Д. Пилипів // Тези 61-ї наукової конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів Полтавського національного технічного університету ім.Ю.Кондратюка. Том 1.(Полтава, 15-17 квітня 2009 р.) – Полтава: ПолтНТУ, 2009 - С. 87-89.

81. Клименко В.В. Застосування газогідратних технологій для стискування газу, розділення газових сумішей та транспорту газу /В.В. Клименко, О.Л. Мельников, О.В. Скрипник // Тези 61-ї наукової конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів Полтавського національного технічного університету ім.Ю.Кондратюка. Том 1.(Полтава, 15-17 квітня 2009 р.) – Полтава: ПолтНТУ, 2009. - С.89-91.

82. Клименко В.В. Газогідратні родовища в акваторії Чорного моря та перспективи їх розробки /В.В. Клименко, М.Л. Зоценко, М.М. Педченко // Тези 61-ї наукової конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів Полтавського національного технічного університету ім.Ю.Кондратюка. Том 1.(Полтава, 15-17 квітня 2009 р.) – Полтава: ПолтНТУ, 2009 - С. 91-95.

83. Клименко В.В. Моделивання утворення льодогідратних капсул на основі явища когезії /В.В. Клименко, М.Л. Зоценко, М.М. Педченко, Л.О. Педченко // Тези 62-ї наукової конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів Полтавського національного технічного університету ім. Ю. Кондратюка. Том 1.(Полтава, 23квітня-13 травня 2010 р.)- Полтава: ПолтНТУ, 2010. - С. 135-136.

84. Клименко В.В. Видобування природного газу із застосуванням газогідратного компримування/ В.В. Клименко, М.Л. Зоценко, М.М. Педченко, Л.О. Педченко // Тези 62-ї наукової конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів Полтавського національного технічного університету ім.Ю.Кондратюка. Том 1.(Полтава, 23квітня-13 травня 2010 р.) - Полтава: ПолтНТУ, 2010. - С. 136-137.

85. Клименко В.В. Запобігання викидам в атмосферу екологічно небезпечних газів, здатних утворювати газогідрати / В.В. Клименко, О.В. Бандуріна // Тези 63-ї наукової конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів Полтавського національного технічного університету ім.Ю.Кондратюка. Том 1.(Полтава, 10-19 травня 2011 р.) - Полтава: ПолтНТУ, 2011. - С. 136-137.

86. Клименко В.В. Застосування газогідратів природного газу (метану) для забезпечення паливом суднових двигунів / В.В. Клименко, О.В. Бандуріна, О.В. Скрипник // Сучасні проблеми двигунобудування: стан, ідеї, рішення: Матеріали IV-ої Всеукраїнської науково- технічної конференції (Первомайськ, 18-19 травня 2011 р.) - Первомайськ: ППІ НУК, 2011. - С. 191-193.

87. П'ятничко О.І. Заміщення метану діоксидом вуглецю в природних гідратах Чорного моря / О.І. П'ятничко, Г.В. Жук, В.Г. Ковальчук, В.В. Клименко //Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки: Збірник наукових праць за матеріалами IV Всеукраїнської науково- практичної конференції (Полтава, 8-9 грудня 2011 р.) - Полтава: ПолтНТУ, 2011. - С. 60-63.

*Особистий внесок в основні роботи [1-30], що написані в співавторстві:*

[1] - ідея роботи, розробка методики, аналіз результатів

[3,5,6,9,11] - ідея та концепція роботи, аналіз результатів, формулювання висновків;

[4,16,17, 19,20,27] - розробка методики постановки експериментів і обробки експериментальних даних, аналіз результатів;

[10, 13, 15, 18, 24, 26, 30] - ідея роботи, розробка фізичних моделей процесів, моделювання фазових рівноваг, формулювання висновків;

[7, 8, 12, 14, 22, 23, 29] - ідея роботи, участь в постановці задач та розробці математичних моделей, аналіз результатів, формулювання висновків;

[21,25,28] - ідея роботи, розробка схемних рішень, формулювання висновків.

#### **Умовні позначення**

$a$  – температуропровідність;  $C$  – концентрація;  $c$  – теплоємність;  $d, D$  – діаметр;  $E$  – ексергія;  $E, U$  – внутрішня енергія;  $H$  – ентальпія;  $S$  – ентропія;  $g$  – час індукції;  $k$  – теплопередача;  $L$  – теплота кристалізації;  $l$  – характерний розмір;  $M$  – маса;  $m$  – масова доля;  $N$  – потужність;  $n$  – число обертів, число частинок, гідратне число;  $P$  – тиск;  $Q$  – теплота;  $q$  – тепловий потік;  $R$  – газова стала;  $r, v, w$  – швидкість;  $F$  – площа;  $T, t$  – температура;  $V$  – об'єм;  $Bi, Fo, Nu, Pr, Re_*$  – числа Біо, Фур'є, Нусельта, Прандтля, Рейнольдса;  $\alpha$  – тепловіддача;  $\beta, \xi$  – об'ємна, масова концентрація газогідратів;  $f$  – фугітивність;  $\gamma$  – коефіцієнт активності;  $\lambda$  – теплопровідність;  $\mu$  – молекулярна маса, динамічна в'язкість;  $\nu$  – кінематична в'язкість;  $\theta, \vartheta$  – безрозмірна температура;  $\eta$  – безрозмірна відстань, ексергетичний к.к.д., критерій Ліндемана;  $\rho$  – густина;  $\tau, t$  – час.

**Індекси:** 0 – початкове значення; 1 – суспензія; 2 – тверда фаза;  $at$  – атмосферний;  $v$  – вода;  $g$  – газ;  $gg, гідр$  – гідрат;  $ef$  – ефективний;  $ex$  – ексергетичний;  $z$  – заморожування;  $inv$  – інваріантна точка;  $k, кап$  – капсула;  $кл$  – клатрат;  $л$  – лід;  $тах$  – максимальна;  $n$  – переохолодження;  $пл$  – плавлення;  $p$  – рідина;  $рівн$  – рівноважний;  $c$  – середовище;  $ср$  – середній;  $тв$  – твердий;  $то$  – теплообмінник;  $хл$  – холодоносії.

**Умовні скорочення:** ВГС – водогазгідратна суспензія; ГА – гідратоутворюючий агент; ГА-Н<sub>2</sub>O-ГГ- система “гідратоутворюючий агент-вода-газогідрат”; ГГС –газогідратна суспензія, ГАКХ –газогідратний акумулятор холоду; ГХМ –газогідратна холодильна машина; ЛГК – льодогазгідратна капсула.

## **АНОТАЦІЯ**

Клименко В.В. Науково-технічні основи газогідратної технології (термодинаміка та кінетика процесів, схемні рішення).- Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05. 14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. – Інститут газу НАН України.- Київ, 2012.

Дисертацію присвячено розробці науково-технічних основ газогідратної технології, яка дозволяє на якісно новому рівні вирішувати проблеми енергоресурсозбереження та екології. Основними процесами цієї технології є утворення і плавлення газогідратів та льодогазгідратних капсул (ЛГК). У роботі наведено результати комплексних експериментальних і теоретичних досліджень термодинаміки та кінетики цих процесів. Запропоновано на основі теорії розчинів удосконалену методику розрахунків термодинамічних характеристик процесу гідратоутворення за даними фазової рівноваги, доцільність застосування якої перевірено експериментально. Розроблено модель молекулярно-коагуляційного механізму, яка дозволяє визначити основні фізичні

закономірності процесу гідратоутворення та прогнозувати напрямки його інтенсифікації в умовах масової кристалізації, характерної для газогідратних технологічних установок. Установлено, що швидкість процесу масового плавлення газогідратів з безконтактним теплообміном визначається умовами теплообміну, практично не залежить від кінетики розкладення газогідратів і може розраховуватися з рівняння теплопередачі. На основі гіпотези ізотропної турбулентності та комплексних досліджень запропоновано і апробовано методику розрахунку конвективного теплообміну з трифазними системами як при утворенні газогідратів в умовах масової кристалізації, так і при масовому плавленні газогідратів при механічному перемішуванні. Показано доцільність використання газогідратної суспензії як холодоносія у техніці «помірного» холоду. Розроблено фізичні моделі утворення та плавлення ЛГК, поставлено та розв'язано крайові задачі нестационарної теплопровідності для цих процесів. На підставі отриманих рішень та результатів експериментальних досліджень запропоновано методики визначення часу утворення та плавлення ЛГК. Обґрунтовано та захищено авторськими свідоцтвами і патентами нові схемні рішення енергоресурсозберігаючих технологій застосування газогідратів та льодогідратних капсул для виробництва та акумулювання холоду, видобування і підготовки природного газу, запобігання викидам в атмосферу екологічно небезпечних газів, зберігання рослинної продукції, виробництва безалкогольних напоїв, утилізації CO<sub>2</sub>, при заморожуванні продукції перед сублімаційною сушкою, кутеруванні м'яса і м'ясопродуктів. Енерговитрати в реальних термодинамічних холодильних циклах, які включають процеси утворення та плавлення газогідратів, менше на 20-30 %, ніж у звичайному термодинамічному циклі парокомпресійної холодильної машини, а ексергетичний к.к.д.  $\eta_{ex}$  систем охолодження з холодильними машинами і газогідратними холодоакумуляторами в 1,2÷1,5 раза вище, ніж з традиційними холодоакумуляторами. Розроблено макетний зразок газогідратного акумулятора природного холоду та проведено його промислові випробовування в складі системи охолодження кагата цукрового буряка. Підтверджено працездатність холодоакумулятора та ефективність його застосування в запропонованій системі охолодження: внаслідок зменшення втрати маси та цукристості буряка при його збереженні вихід цукру збільшився на 0,5%.

Кінцеві результати досліджень надано у вигляді виразів, рекомендацій і методик, необхідних для проектування основних процесів та апаратів газогідратної технології з урахуванням задач енерго- та ресурсозбереження.

*Ключові слова:* газогідрати, льодогідратна суспензія, льодогідратні капсули, кінетика процесів, охолодження, заморожування, плавлення, теплообмін, фазові рівноваги, термодинамічний цикл, ексергетичний к.к.д., холодоакумулятор.

## АННОТАЦИЯ

Клименко В.В. Научно-технические основы газогидратной технологии (термодинамика и кинетика процессов, схемные решения).- Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.14.06 - Техническая теплофизика и промышленная теплоэнергетика. - Институт газа НАН Украины.- Киев, 2012.

Диссертация посвящена разработке научно-технических основ газогидратной технологии. В работе приведены результаты комплексных экспериментальных и теоретических исследований термодинамики и кинетики основных процессов этой технологии - образования и плавления газогидратов и льдогазгидратных капсул (ЛГК). На основе теории растворов предложена и апробирована усовершенствованная методика

расчетов термодинамических характеристик процесса гидратообразования по данным фазового равновесия. Разработаны физические модели образования и плавления газогидратов, ЛГК и приведены результаты экспериментальных исследований кинетики этих процессов. На основе гипотезы локальной турбулентности и проведенных комплексных исследований предложена и апробирована методика расчета конвективного теплообмена при образовании и плавлении газогидратов при механическом перемешивании. Показана целесообразность использования водогазогидратной суспензии как хладоносителя в технике «умеренного холода». Поставлены и решены краевые задачи нестационарной теплопроводности, а также представлены результаты экспериментальных исследований теплообмена при образовании и плавлении ЛГК, на основании которых предложены методики определения времени этих процессов. Приведены новые, защищенные авторскими свидетельствами и патентами, схемные решения технологического применения газогидратов и ЛГК для производства и аккумуляции холода, добычи и подготовки природного газа, предотвращение выбросов в атмосферу экологически опасных газов, хранения растительной продукции, производства безалкогольных напитков, утилизации  $\text{CO}_2$ , при замораживании продукции перед сублимационной сушкой, кутеровании мяса и мясопродуктов. Показано, что энергозатраты холодильных машин, циклы которых включают процессы образования и плавления газогидратов, меньше на 20-30 %, чем в обычной парокompрессионной холодильной машине, а эксергетический к.п.д. систем охлаждения с газогидратными хладоаккумуляторами в 1,2...1,5 раза выше, чем с традиционными хладоаккумуляторами. Приведены результаты промышленных испытаний разработанного макетного образца газогидратного аккумулятора естественного холода в составе системы охлаждения кагата с массой сахарной свеклы 980 тн, которые подтвердили его работоспособность и эффективность применения: вследствие уменьшения потери массы и сахаристости свеклы при ее сохранении выход сахара увеличился на 0,5% по сравнению с контрольным кагатом. Конечные результаты экспериментальных и теоретических исследований предоставлены в виде выражений, рекомендаций и методик, позволяющих рассчитывать и проектировать основные процессы и аппараты газогидратной технологии с учетом задач энерго- и ресурсосбережения.

*Ключевые слова:* газогидрат, водогазогидратная суспензия, льдогазгидратные капсулы, кинетика и термодинамика процессов, холод, замораживание, плавление, теплообмен, теплопроводность, фазовые равновесия, эксергетический к.п.д., хладоаккумулятор.

## ABSTRACT

Klymenko V.V “Scientific and technical principles of gas hydrate technologies (thermodynamics, kinetics, circuit designs)” -Manuscript.

Thesis for Doctor degree of technical sciences in specialty 05.14.06 – Engineering thermophysics and industrial heat-power engineering. – The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine.-Kyiv, 2012.

The dissertation is devoted to development of scientific and technical fundamentals of the gas hydrate technology. In the work the results of experimental and theoretical investigations of both thermodynamics and kinetics of complex interconnected processes in relation to that technology, such as formations and fusion gas hydrate and ice-gas hydrate capsules (IGHC), are presented. On the basis of the theory of solutions an advanced technique for calculations of thermodynamic characteristics of the gas hydrate formation process with using phase balance data is proposed.

Physical models of formation and fusion of gas hydrates and ice-gas hydrate capsules have been developed as applied to analysis of the obtained experimental results on kinetics of these processes. On the basis of the local turbulence hypothesis with using the results of the experimental and modeling investigations a new design procedure for calculation of convective heat transfer processes with regard to formation and fusion gas hydrates at mechanical agitation has been proposed and tested in this study. It has been proved the expediency of the use of the water-hydrate suspension as an effective coolant in the "moderate cold" technique. Based on the experimental and theoretical study of formation and fusion of IGHC new procedures for estimation of the duration of these processes are proposed. New circuit decisions of gas hydrates and IGHC technological application in manufacturing and accumulating of cold in such spheres as extraction and preparation of natural gas, prevention of emission of ecologically dangerous gases in atmosphere, cold storages of vegetative productions, manufacture of soft drinks and the reuse of CO<sub>2</sub> as well are considered in the work. All the decisions have been protected by copyright certificates and patents. It is shown, that in the refrigerating machines, which thermodynamic cooling cycles include processes of formation and fusion gas hydrates, energy consumption less than 20-30 % comparing with usual steam compressor of refrigerators., Exergy efficiency of cooling systems with gas hydrate cold accumulator is established to be increased by as much as 1,2-1,5 times relative to conventional systems cold accumulators. With reference to information obtained in this study a model sample of the gas hydrate accumulator of natural cold was developed, which has successfully passed industrial testing as a structure of the cooling system for beet piles. The test corroborates the normal operation of this apparatus and its high efficiency in that technology. Due to the employment of such gas hydrate cooling equipment allows to reduce the losses of weight and sugariness of beet during its preservation at increase the output of sugar by 0,5 % in comparison with control pile. The final results of this study are represented in the form of recommendations, design techniques and calculated formulae, which are expected to be necessary and useful while designing the basic processes and devices for gas hydrate technologies with account for essential problems of energy-and resource conservation.

*Key words:* gas hydrate, gas hydrate suspension, ice-gas hydrate capsules, thermodynamics, kinetics of processes, cold, freezing, fusion, heat exchange, heat conductivity, phase equilibrium, exergy efficiency, cold accumulator.

Підписано до друку 16.02.2012. Формат 60х84 1/16.  
Умов. друк. арк. 1,8. Зам. № /2012. Тираж 100 прим.

© РВЛ КНТУ, м. Кіровоград, пр. Університетський, 8.  
Тел. (0522) 390-541, 559-245, 390-551.