

В.В. Клименко, С.В. Лопатенко

Кировоградский национальный технический университет, пр. Университетский, 8, г. Кировоград, 25006

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СИЛ НА КОАГУЛЯЦИОННУЮ СОСТАВЛЯЮЩУЮ КИНЕТИКИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

Рассмотрено влияние гидродинамических и поверхностных сил на коагуляцию в процессе роста газовых гидратов. Выполнена оценка вклада действующих сил на процесс взаимодействия частиц. Приведены уравнения для определения эффективности коагуляционной составляющей роста газовых гидратов при диффузионном и гидродинамическом режиме осаждения частиц. Для кристаллизатора смешения в случае превалирования коагуляционной составляющей роста газогидратов показана взаимосвязь кинетики процесса гидратообразования с технологическими и конструктивными характеристиками кристаллизатора.

Ключевые слова: Газовые гидраты – Частицы – Коагуляция – Гидродинамические и поверхностные силы – Кристаллизатор – Расклинивающее давление – Инерционное осаждение.

The influence of hydrodynamic and surface forces on coagulation in the growth of gas hydrates is considered. The evaluation of the operating forces contribution on the particles interaction process is accomplished. The equations for determination of the effectiveness of gas hydrates coagulation component growth at the diffusive and hydrodynamic mode of particles deposition are given. the relationship of hydrate formation kinetics with technological and design characteristics of the mold is shown for mixing mold in the case of hydrate coagulation component growth prevailing.

Key words: Gas hydrate and ice gas hydrate capsules – The problem of non-stationary heat conductivity – Boundary conditions of the third sort.

I. ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами показано [1,2], что в условиях массовой кристаллизации, характерной для гидратообразования в технологических установках, на стадии роста частиц газовых гидратов, наряду с механизмами, рассмотренными в [3,4], необходимо учитывать и коагуляционный механизм. В общем случае при взаимодействии двух частиц можно выделить стадии их сближения и закрепления. В свою очередь, механизмы сближения и закрепления частиц существенно зависят от их размера [5].

В настоящей работе анализируется влияние гидродинамических и поверхностных сил на коагуляцию частиц малого $10^{-9} - 10^{-7}$ м (нанокластеры – зародыши кристаллов) и среднего $10^{-7} - 10^{-4}$ м размера (газогидратный кристалл) в процессе роста газогидратов и приведены уравнения для определения эффективности этого влияния. Для кристаллизатора с идеальным перемешиванием водогидратной суспензии показана взаимосвязь коагуляционной составляющей роста газогидратов с технологическими и конструктивными характеристиками кристаллизатора.

II. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для частиц малых размеров образование периметра смачивания практически невозможно, и на первый план выходят дальнедействующие поверхностные силы (молекулярные силы притяжения Ван-дер-Ваальса) и электростатические силы, возникающие при перекрытии двойных электрических слоёв (ДЭС) частиц [5,6].

Уравнение баланса действующих сил для сблизившихся частиц можно записать в виде [5,6]:

$$F(h, r) = F_M + F_{эл} + F_2 + F_m \quad (1),$$

где F_M – молекулярная сила, $F_{эл}$ – электростатическая сила, F_2 – прижимная гидродинамическая сила, F_m – гравитационная сила (можно пренебречь).

Молекулярную силу взаимодействия сферической частицы с плоской поверхностью (частицей большого радиуса) при достаточно малом расстоянии между ними h можно рассчитать по формуле [6]:

$$F_M = A r / 6h^2, \quad (2),$$

где A – константа Гамакера.

Сила притяжения растёт с уменьшением h быстрее, чем сила сопротивления вязкой прослойки, что приводит к потере устойчивости и самопроизвольному разрушению плёнки [5,6].

Электростатическая компонента расклинивающего давления, обусловленная наличием ДЭС на границе частица – жидкость, затрудняет прилипание частиц. Для безинерционных частиц молекулярная и электростатическая компонента расклинивающего давления играют определяющую роль при сближении частиц [5,6]. Общие закономерности влияния молекулярной и электростатической составляющих расклинивающего давления на захват малых частиц газовых гидратов рассмотрены нами в работе [7]. Так, на больших и малых расстояниях основную роль играют силы молекулярного притяжения, в промежутке может преобладать электростатическое отталкивание.

Прижимная гидродинамическая сила может превысить силовой барьер расклинивающего дав-

ления и тем самым обеспечить возможность слипания частиц. В работах [8,9] показано, что прижимная гидродинамическая сила в потенциальном режиме много больше, чем в стоковском, вследствие чего коагуляция оказывается возможной при больших электростатических силах отталкивания или меньших размерах частицы. Нормальная к лобовой части поверхности движущейся частицы-коллектора составляющая скорости течения жидкости обуславливает силу, прижимающую частицу к поверхности, а в кормовой – силу отрыва. В кормовой части также возможна фиксация очень малых частиц во втором энергетическом минимуме [6]. Причём в потенциальном режиме, ввиду возрастания отрывной силы, фиксация во вторичном минимуме возможна тоже лишь очень малых частиц, для которых эффект осложняется их тепловым движением.

Рассмотрим детальнее процесс сближения малой частицы с большой (коллектором).

На больших расстояниях определяющими в процессе являются инерционные силы и гидродинамическое взаимодействие. При движении частицы линии тока жидкости искривляются. Однако крупная (инерционная $\approx 50\text{мкм}$) частица под действием инерционных сил движется прямолинейно и столкнётся с частицей-коллектором ($\geq 100\text{мкм}$), если $x_u < R + r_u$ (рис. 1) [8], где x_u – прицельное расстояние, R – радиус частицы-коллектора, r_u – радиус частицы. С уменьшением размера частицы ($r_{\delta u} < r_u$) её траектория движения начинает при-

ближаться к линии тока жидкости и возможность столкновения уменьшается (рисунок 1).

Принято считать, что отклонение малых частиц от прямолинейного пути к поверхности частицы-коллектора на расстояниях сравнимых с её размером обусловлено дальним гидродинамическим взаимодействием (ДГВ) [8,11]. ДГВ обусловлено возмущением, которое вносит частица-коллектор в набегающий однородный поток и проявляется на расстоянии порядка R от поверхности частицы, вызывая отклонение линий тока жидкости от оси симметрии.

В случае малых частиц инерционные силы малы по сравнению с ДГВ, процесс протекает безынерционно. Кроме ДГВ, при котором траектория безынерционного движения частицы совпадает с линией тока жидкости, необходимо учитывать ближнее гидродинамическое взаимодействие (БГВ) на расстояниях порядка радиуса частиц, которое приводит к отклонению траекторий частиц от соответствующих линий тока жидкости. В зоне действия БГВ радиальное течение жидкости сближает частицы с частицей-коллектором. БГВ обусловлено возмущением, которое вносит частица в гидродинамическое поле частицы-коллектора и проявляется на расстояниях порядка $2r_{\delta u}$ от поверхности частицы-коллектора. Основную роль при этом играет сопротивление вязкой прослойки жидкости δ (рис.1), отделяющей малую частицу от большой.

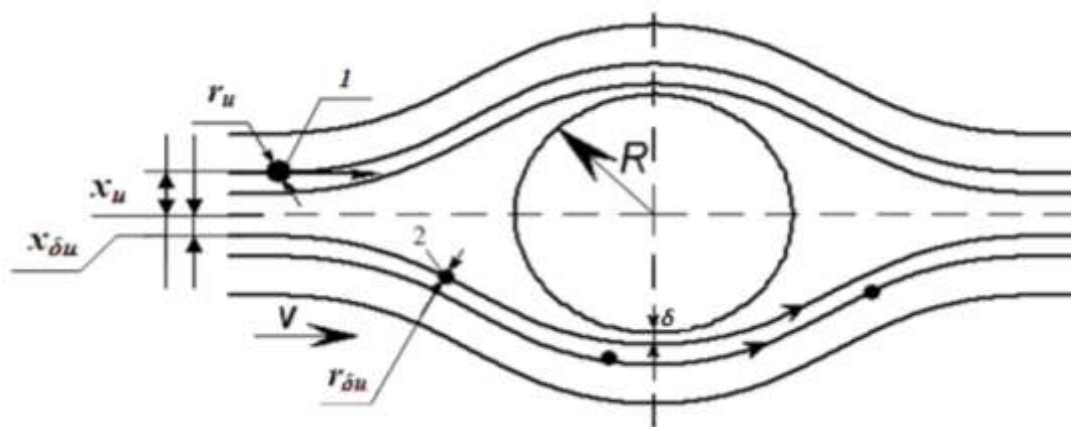


Рисунок 1 – Влияние инерции частиц на их траектории:

- 1 – траектория движения инерционной частицы;
2 – траектория движения безынерционной частицы.

Для оценки эффективности коагуляционной составляющей роста газовых гидратов введём безразмерный параметр E [8]:

$$E = x_m^2 / R^2 \quad (3)$$

где R – радиус частицы-коллектора, x_m – максимальный радиус трубки тока, набегающей на частицу-коллектор жидкости, все частицы из которой оседают на поверхность частицы.

При потенциальном обтекании жидкостью со скоростью v частицы-коллектора радиуса R критерий Рейнольдса:

$$Re = 2Rv / \nu \quad (4)$$

значительно превышает единицу.

Возможность инерционного осаждения частиц на движущуюся частицу-коллектор определяется безразмерным параметром вида [8]:

$$\lambda = l/R, \quad (5)$$

где l – длина инерционного пробега частицы:

$$l = 2/9 (\nu r^2 \rho^* / \eta) \quad (6),$$

где ρ^* – разность плотностей частицы и среды, η – вязкость среды.

При $\lambda > 1$ осаждение всегда возможно, однако оно возможно и при $\lambda < 1$. Инерционное осаждение невозможно, если λ меньше некоторой критической величины $\lambda_{кр}$. В случае потенциального обтекания частиц несравнимых размеров [11]:

$$\lambda_{кр} = 1/24 \quad (7).$$

Как следует из условий (5-7), инерционное осаждение также невозможно, если радиус частицы r меньше некоторого критического:

$$r_{кр} = 0,4 R^{0,5} \quad (8).$$

Если $r > r_{кр}$ инерционное осаждение частиц происходит всегда, а при $r < r_{кр}$ инерционное осаждение невозможно.

В процессе безинерционного сближения частиц с частицей-коллектором уменьшается величина прицельного расстояния x_m , вследствие отклонения линий тока жидкости под влиянием ДГВ и отклонения траектории частицы относительно линий тока под влиянием БГВ. Таким образом, эффективность столкновения частиц [11]:

$$E = E_0 f \quad (9),$$

где E_0 учитывает влияние ДГВ, $f = \nu r/h$ – влияние БГВ (ν – скорость сближения частиц, h – толщина жидкой прослойки в зазоре между частицами).

Процесс образования газовых гидратов в промышленных кристаллизаторах идёт при больших объёмных долях твёрдой фазы. Это приводит к влиянию полей скоростей отдельных частиц друг на друга. Распределение скоростей, созданное системой частиц, будет влиять на эффективность захвата. Изменение концентрации частиц в системе с течением времени независимо от механизма осаждения (адсорбционное, диффузионное или гидродинамическое) подчиняется закону [5,8]:

$$n(t) = n_0 e^{-Kt} \quad (10),$$

где n_0 – начальная концентрация частиц в кристаллизаторе; K – постоянная.

Из уравнения (10) видно, что интенсивность процесса полностью определяется величиной K , которая в свою очередь зависит как от макро- так и от микрофизических характеристик системы. Для кристаллизатора с идеальным перемешиванием водогидратной суспензии, в случае, если распределение частиц в системе близко к нормальному, K при диффузионном и гидродинамическом осаждении можно определить из следующего уравнения [12]:

$$K = 0,75 qE/R, \quad (11)$$

где $q = Q/S$; Q – объёмная производительность кристаллизатора; S – площадь поперечного сечения кристаллизатора.

Рассчитать эффективность захвата частиц при диффузионном осаждении в стоксовском режиме ($Re < 1$) можно используя выражение [12]:

$$E_s = \left(\frac{kT}{\rho g r R} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (12)$$

а в потенциальном режиме ($Re \gg 1$):

$$E_p = 2 \left(\frac{kT}{\rho g r R} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (13)$$

где r – радиус условно сферической меньшей частицы, k – постоянная Больцмана, g – ускорение силы тяжести, ρ – плотность жидкости.

Для расчёта эффективности захвата частиц при гидродинамическом осаждении в стоксовском режиме ($Re < 1$) можно использовать уравнение [12]:

$$E_s = 0,5 \frac{r^{1,5}}{R^2} A^{0,3}, \quad (14)$$

а в потенциальном режиме ($Re \gg 1$):

$$E_p = 2 \frac{r^{0,7}}{R} A^{0,06}, \quad (15)$$

При гидратообразовании в условиях массовой кристаллизации наряду с рассмотренным выше механизмом коагуляции возможна и коагуляция вследствие столкновения агрегатов малых частиц (клатратов) с частицами – коллекторами. Эффективность захвата агрегатов частицами-коллекторами можно также описывать уравнениями (12-15), заменив в них радиус частицы на эквивалентный радиус агрегата [6,12].

III. ВЫВОДЫ

1. Проанализировано влияние гидродинамических и поверхностных сил в процессе коагуляции частиц малого $10^{-9} - 10^{-7}$ м и среднего $10^{-7} - 10^{-4}$ м размера на кинетику роста газовых гидратов.
2. Приведены уравнения для определения эффективности коагуляционной составляющей роста газовых гидратов при диффузионном и гидродинамическом режиме осаждения частиц.
3. На примере кристаллизатора с идеальным перемешиванием водогидратной суспензии показана взаимосвязь кинетики процесса гидратообразования с технологическими и конструктивными характеристиками кристаллизатора в случае превалирования коагуляционной составляющей роста газогидратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клименко В.В., Лопатенко С.В. Молекулярно-коагуляционный механизм образования газовых гидратов при аккумуляции холода. Научно-техн. сб-к «Тепловые режимы и охлаждение радиоэлектронной аппаратуры», 1994, № 3-4, с.7-12.
2. Клименко В.В. Науково-технічні основи газогидратної технології (термодинаміка та кінетика процесів, схемні рішення): автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора техн. наук.: спец. 05.14.06 «Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика»/В.В. Клименко.// – К., 2012. – 40 с.
3. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974, 208 с.
4. Смирнов Л.Ф. Кинетические закономерности образования газовых гидратов. /Теоретич. основы химич. технологии, 1986, т.20, №6, с.755-765.

5. **Фридрихсберг Д.А.** Курс коллоидной химии. Л.Химия, 1984 г. - 386с.
6. **Зонтаг Г., Штрэнге К.** Коагуляция и устойчивость дисперсных систем// Л. Химия, 1973г. - 150с.
7. **Лопатенко С.В., Клименко В.В.** Газовые гидраты: физико-химические закономерности образования и рост. /Труды 18 конф. стран СНГ «Дисперсные системы», 1998, Одесса.
8. **Фукс Н.А.** Механика аэрозолей. М. Изд-во АН СССР , 1955, 352с.
9. **Хаппель Дж., Бреннер Г. М.** Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. - :Мир, 1976,- 420 с.
10. **Ефремов И.Ф.** Периодические коллоидные структуры. М.-1971. 192 с.
11. **Левин Л.М.** Исследование по физике грубо-дисперсных аэрозолей. - М.: Изд-во АН СССР, 1961, 268 с.
12. **Рулёв Н.Н.** Влияние размера частиц сублата на кинетику ионной флотации. /Химия и технология воды, 1979, т.1, №2, 3-9 с.

Получена в редакции 06.03.2013, принята к печати 12.03.2013