Р.Г. Шагиев (Государственное автономное научное учреждение «Институт стратегических исследований Республики Башкортостан», г. Уфа, Российская Федерация), **В.Е. Андреев** (Государственное автономное научное учреждение «Институт стратегических исследований Республики Башкортостан», Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Российская Федерация)

ОТЛОЖЕНИЕ ГИДРАТОВ В ТРУБОПРОВОДАХ, ТРАНСПОРТИРУЮЩИХ ВОДОРОДО-МЕТАНОВЫЕ СМЕСИ

Rustam G. Shagiev (State Autonomous Scientific Department Institute of Strategic Researches of Republic of Bashkortostan, Ufa, Russian Federation), **Vadim E. Andreev** (State Autonomous Scientific Department Institute of Strategic Researches of Republic of Bashkortostan, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation)

HYDRATE DEPOSITION IN PIPELINES TRANSPORTING HYDROGEN-METHANE MIXTURES

Введение

Прогнозирование гидравлического сопротивления, температурного режима не-изотермических трубопроводов, транспортирующих водородо-метановые смеси, приобретающих все увеличивающееся распространение, имеет большое промышленное значение. В литературе практически не имеется исследований по прогнозированию гидратоотложения в подобных трубопроводах.

Цели и задачи

Расчет гидравлического сопротивления, теплопередачи и интенсивности отложения гидратов в не-изотермических трубопроводах, транспортирующих водородо-метановые смеси в присутствии воды. Установление закономерностей отложения гидратов в присутствии водорода.

Background

Forecasting hydraulic resistance, the temperature regime of non-isothermic pipelines transporting hydrogen-methane mixtures increasingly spreading is of great industrial importance. There is virtually no research in the literature on the forecast of hydrate deposition in such pipelines.

Aims and Objectives

Calculating hydraulic resistance, heat transmission and intensity of hydrate deposits in non-isothermic pipelines transporting hydrogen-methane mixtures in the presence of water. Establishing patterns of hydrate deposition in the presence of hydrogen.

Методы

Математическое моделирование и численные расчеты определения гидравлического сопротивления, температурного режима и интенсивности отложения гидратов в неизотермических трубопроводах при наличии водорода.

Результаты

На основе математического моделирования установлено, что с увеличением доли водорода интенсивность отложения гидратов уменьшается. Установлена критическая концентрация водорода, при которой отложение гидратов отсутствует.

Methods

Mathematical modeling and numerical calculations of the definition of hydraulic resistance, temperature and intensity of hydrate deposits in non-isothermic pipelines in the presence of hydrogen.

Results

On the basis of mathematical modeling, it has been established that with the increase in the proportion of hydrogen, the intensity of hydrate deposition decreases. A critical concentration of hydrogen has been established in which there is no hydrate deposition.

Ключевые слова: газопровод; отложение гидратов; водород; математическая модель

Keywords: gas pipeline; hydrate deposition; hydrogen; mathematical model

При переходе к экономике с уменьшенным количеством выбросов диоксида углерода все более насущным становится использование водорода в качестве эффективного топлива и источника энергии. В переходный период до строительства трубопроводов, предназначенных для транспорта чистого водорода, как правило, используется существующая газотранспортная система с материалом труб, не предназначенным для чистого водорода. При соответствующих исследованиях на коррозионную активность водорода допускается добавление определенного количества водорода.

При наличии даже небольшого количества воды в водородо-метановой смеси возможен ряд негативных моментов, в частности коррозия или отложение гидратов.

Проблемам отложения гидратов в газопроводах посвящены работы [1-5].

Термодинамическим аспектам трубопроводного транспорта водородо-метановых смесей посвящены работы [6, 7].

Проблеме отложения гидратов при наличии водорода посвящены работы [8-10].

In the transition to an economy with reduced carbon dioxide emissions, the use of hydrogen as an efficient fuel and energy source is becoming more and more urgent. During the transition period prior to the construction of pipelines intended for the transport of pure hydrogen, as a rule, the existing gas transmission system with pipe material not intended for pure hydrogen transporting is used. According to appropriate studies on hydrogen corrosiveness, the addition of a certain amount of hydrogen is allowed.

In the presence of even a small amount of water in the hydrogen-methane mixture, a number of negative aspects are possible, in particular, corrosion or hydrate deposition.

The works [1-5] are devoted to the problems of hydrate deposition in gas pipelines.

Thermodynamic aspects of pipeline transport of hydrogen-methane mixtures are discussed in [6, 7].

The problem of hydrate deposition in the presence of hydrogen is discussed in [8-10].

Попадание воды в полость трубопроводов может происходить в случаях смешения природного газа и водорода из подземных хранилищ.

Рассмотрим модельный трубопровод с содержанием воды, метана и водорода соответственно y_w , y_m и y_h .

Будем предполагать, что общее количество воды в начальном сечении трубопровода определяется соотношением:

$$y_w = \frac{p_{sw}(T_0)}{p_0}, \quad (1)$$

где $p_{sw}(T)$ - давление насыщенных паров воды.

Уравнение сохранения суммарного количества воды при наличии жидкой водной фазы:

$$\frac{dm_w}{dx} = -J_{h1}, \quad (2)$$

где J_{h1} - интенсивность расхода воды на образование гидратов при наличии жидкой водной фазы.

Содержание воды в паровой фазе при наличии жидкой водной фазы определяется соотношением:

$$m_{wg} = m_{gwg} = \frac{M_{H_2O} m}{(M_m y_m + M_h y_h)} \frac{p_{sw}(T)}{p}, \quad (3)$$

где m - общий расход смеси, кг/с;

M_w, M_m, M_h - молекулярные веса воды, метана и водорода.

Расход жидкой фазы определяется уравнением:

The ingress of water into the pipeline cavity can occur in cases of mixing of natural gas and hydrogen from underground storage facilities.

Let's consider a model pipeline containing water, methane and hydrogen, respectively, y_w , y_m and y_h .

We will assume that the total amount of water in the initial section of the pipeline is determined by the ratio:

where $p_{sw}(T)$ - saturation pressure of water vapor.

The equation of conservation of the total amount of water in the presence of a liquid aqueous phase:

where J_{h1} is the intensity of water consumption for the formation of hydrates in the presence of a liquid aqueous phase.

The water content in the vapor phase in the presence of a liquid aqueous phase is determined by the ratio:

where m is the total flow rate of the mixture, kg/s;

M_w, M_m, M_h - molecular weights of water, methane and hydrogen.

The flow rate of the liquid phase is determined by the equation:

$$m_{wl} = m_w - m_{wg} = m_w - \frac{M_w m}{(M_m y_m + M_h y_h)} \frac{p_{sw}(T)}{p}. \quad (4)$$

Уравнение сохранения массы водяного пара при отсутствии жидкой водной фазы определяется уравнением:

The equation for the conservation of the mass of water vapor in the absence of a liquid aqueous phase is determined by the equation:

$$m \frac{dg_{1w}}{dx} = - \frac{M_w m}{(M_m x_m + M_h x_h)} \left(\frac{1}{p} \frac{\partial p_{sw}}{\partial T} \frac{dT}{dx} - \frac{p_{sw}}{p^2} \frac{dp}{dx} \right) - J_{hyd2}, \quad (5)$$

где J_{hyd2} - интенсивность расхода воды на образование гидратов при отсутствии жидкой водной фазы;

where J_{hyd2} is the intensity of water consumption for the formation of hydrates in the absence of a liquid aqueous phase;

g_{wg} - массовая доля воды в газе.

g_{wg} - water mass fraction in gas.

Для установившегося режима:

For steady state:

$$\frac{d(\rho v)}{dx} = 0 \Rightarrow \rho v = const. \quad (6)$$

Уравнение сохранения количества движения:

Momentum conservation equation:

$$\frac{dp}{dx} = -\rho v \frac{dv}{dx} - \frac{2f \rho v^2}{d_{in}} - g \rho \frac{dz}{dx}, \quad (7)$$

где f - коэффициент трения Фаннинга;

where f is the Fanning friction coefficient;

d_{in} - внутренний диаметр трубы, м;

d_{in} - pipe inner diameter, m;

v - скорость потока, м/с;

v - flow rate, m/s;

ρ - плотность газа, кг/м³;

ρ - gas density, kg/m³;

g - ускорение силы тяжести;

g - acceleration of gravity;

z - нивелирные отметки трубопровода.

z - leveling marks of the pipeline.

Уравнение сохранения энергии:

Energy conservation equation:

$$C_p \frac{dT}{dx} - \mu_{JT} \frac{dp}{dx} + v \frac{dv}{dx} + g \frac{dz}{dx} = +q_w + q_{fric}, \quad (8)$$

где T - температура потока, К;

where T is the flow temperature, К;

C_p - теплоемкость газовой смеси, Дж/кг К;

C_p - heat capacity of the gas mixture, J/kg К;

μ_{JT} - коэффициент Джоуля-Томпсона смеси «метан - водород» [11], К/Па;

$$q_{fric} = \frac{2f\rho v^3}{d_{in}m} F \text{ - тепло трения;}$$

F - корректирующий множитель.
Для турбулентного течения [12]:

μ_{JT} - Joule-Thompson coefficient of the methane-hydrogen mixture [11], K/Pa;

$$q_{fric} = \frac{2f\rho v^3}{d_{in}m} F \text{ - heat of friction;}$$

F - correction factor.
For turbulent flow [12]:

$$F = \left(\frac{f}{8}\right)^{1/2} \left[y_0^+ + \frac{1}{\kappa} \ln \frac{R_0^+}{y_0^+} - \frac{3}{2\kappa} \right],$$

где $\kappa = 0,4$ - константа фон Кармана;

y_0^+ - безразмерная толщина вязкого подслоя;

$$R_0^+ = \text{Re} \left(\frac{f}{8} \right)^{1/2} / 2 \text{ - безразмерный}$$

радиус трубы.

Уравнение состояния газовой смеси:

where $\kappa = 0,4$ is the von Karman constant;

y_0^+ - dimensionless thickness of the viscous sublayer;

$$R_0^+ = \text{Re} \left(\frac{f}{8} \right)^{1/2} / 2 \text{ - dimensionless}$$

radius of the pipe.

The equation of state for the gas mixture:

$$p = \rho RTZ, \quad (9)$$

где Z - коэффициент сверхсжимаемости смеси.

Для замыкания системы уравнений (7), (8) продифференцируем уравнение состояния газа:

where Z - the coefficient of supercompressibility of the mixture.

To close the system of equations (7), (8), we differentiate the equation of state of the gas:

$$\frac{dp}{dx} = - \frac{RTZ}{RTZ - v^2} \left(\rho v^2 \frac{f}{d} - g \rho \frac{dz}{dx} \right). \quad (10)$$

Производная скорости по продольной координате:

Derivative of velocity along the longitudinal coordinate:

$$\frac{dv}{dx} = \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} \right) v \frac{dT}{dx} + \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial p} - \frac{1}{p} \right) v \frac{dp}{dx}. \quad (11)$$

В результате получим следующую систему уравнений:

As a result, we obtain the following system of equations:

$$\frac{dv}{dx} = \frac{v \left[A(c_1 + c_2 \mu_{JT} c_p) + c_2 B c_p \right]}{C}; \quad (12)$$

$$\frac{dp}{dx} = - \frac{A v^2 (\rho c_1 - c_2) - c_2 c_p}{C}; \quad (13)$$

$$\frac{dT}{dx} = \frac{B v^2 (\rho c_1 - c_2) + c_1 + c_2 \mu_{JT} c_p}{C}; \quad (14)$$

где $C = A v^2 \beta T + c_p (1 + \rho B v^2)$; where $C = A v^2 \beta T + c_p (1 + \rho B v^2)$;

$$A = \frac{1}{T} + \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T};$$

$$B = \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial p} - \frac{1}{p} \right);$$

$$c_1 = - \frac{4q_w}{d \rho v} - g \frac{dz}{dx};$$

$$c_2 = - \frac{2 \rho f v^2}{d} - g \rho \frac{dz}{dx};$$

$$\beta = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = \frac{1 + \rho c_p \mu_{JT}}{T}.$$

Интенсивность теплообмена между
стенкой трубы и газом:

The intensity of heat transfer between the
pipe wall and the gas:

$$Q_w = \pi d q_w, \quad (15)$$

где q_w - плотность теплового потока за единицу времени на единицу площади от стенки трубы к газу:

where q_w is the density of the heat flux per unit of time per unit area from the pipe wall to the gas:

$$q_w = \alpha (T_w - T), \quad (16)$$

где $\alpha = \text{Nu} \frac{\lambda}{d_h}$ - коэффициент теплоотдачи от стенки трубы к газовой фазе, Вт/(м²·К);

where $\alpha = \text{Nu} \frac{\lambda}{d_h}$ is heat transfer coefficient from the pipe wall to the gas phase, W/(m²·K);

$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4}$ - число Нуссельта;

λ - коэффициент теплопроводности смеси «метан - водород», Вт/(м·К);

$Pr = \frac{\nu}{\kappa}$ - число Прандтля газа;

$k = \frac{l}{rC_p}$ - коэффициент темпера-

туропроводности смеси «метан - водород», м²/с;

Запишем уравнение для коэффициентов теплопередачи α_1 и α_2 от окружающей среды к газовой и жидкой фазам.

Коэффициент теплопередачи α_1 от окружающей среды к потоку газа:

$$\frac{1}{d_{hyd} \alpha_1} = \left\{ \frac{1}{\alpha_{hyd} d_{in}} + \frac{1}{2\lambda_{hyd}} \ln \frac{d_{in}}{d_{hyd}} + \frac{1}{2\lambda_m} \ln \frac{d_{ext}}{d_{in}} + \frac{1}{2\lambda_{iso}} \ln \frac{d_{iso}}{d_{ext}} + \frac{1}{\alpha_{ext} d_{iso}} \right\}, \quad (17)$$

где $\alpha_{hyd1} = \frac{\lambda_1}{d_{in}} Nu_1$ - коэффициент тепло-

отдачи от внутренней поверхности трубы слоя гидрата к газовой фазе;

$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4}$ - Nusselt number;

λ - coefficient of thermal conductivity of the methane-hydrogen mixture, W/(m·K);

$Pr = \frac{\nu}{\kappa}$ - Prandtl number of gas;

$k = \frac{l}{rC_p}$ - coefficient of thermal dif-

fusivity of the methane-hydrogen mixture, m²/s;

Let us write the equation for the heat transfer coefficients α_1 and α_2 from the environment to the gas and liquid phases.

Heat transfer coefficient α_1 from the environment to gas flow:

where $\alpha_{hyd1} = \frac{\lambda_1}{d_{in}} Nu_1$ is heat transfer coef-

ficient from the inner surface of the pipe of the hydrate layer to the gas phase;

$$\alpha_{ext} = \frac{\lambda_{gr}}{d_{iso}} \left(\ln \left(\frac{h}{d_{iso}} + \sqrt{\left(\frac{h}{d_{iso}} \right)^2 - 1} \right) \right)^{-1}$$

α_{ext} - коэффициент теплоотдачи от грунта к внешней изоляции заглубленного трубопровода (формула Форхгеймера);

h - глубина заложения трубопровода, м;

$\lambda_{hyd}, \lambda_m, \lambda_{iso}, \lambda_{gr}$ - коэффициенты теплопроводности отложения гидрата, металла, изоляции и грунта, Вт/(м·К);

α_{ext} - coefficient of heat transfer from the soil to the external insulation of the buried pipeline (Forchheimer's formula);

h - depth of the pipeline, m;

$\lambda_{hyd}, \lambda_m, \lambda_{iso}, \lambda_{gr}$ - coefficients of thermal conductivity of hydrate, metal, insulation and soil deposition, W/(m·K);

$d_{in}, d_{ext}, d_{hyd}, d_{iso}$ - внешний и внутренний диаметры трубы, а также диаметры гидратного и изоляционного слоев, м.

Массовые взаимодействия

A. Зона конденсации воды
($T_{iw} > T_{ih}$)

Интенсивность конденсации воды определяется тепловым балансом:

$$l_w j_{w(i)} + q_i = \alpha_{iamb} (T_{iw} - T_{amb}), \quad (18)$$

где $j_{w(i)} = \rho_l \beta_w (y_w - y_{wi})$ - интенсивность конденсации водяного пара;

$$\beta_w = \frac{Sh \cdot D_{wg}}{d_i} - \text{коэффициент массо-}$$

переноса из газового ядра к пленке жидкости или газа;

$Sh = 0,023 Re^{0,8} Sc^{0,4}$ - число Шервуда;

$$Sc = \frac{\nu}{D_{wg}} - \text{число Шмидта};$$

ν - кинематическая вязкость смеси «метан - водород», m^2/s ;

$$D_{wg} = \frac{1}{\frac{y_h}{D_{wh}} + \frac{y_m}{D_{wm}}} - \text{коэффициент}$$

диффузии водяного пара в смеси «метан - водород» [13], m^2/s ;

D_m, D_h - коэффициенты диффузии водяного пара в метане и водороде [14], m^2/s ;

$q_i = \alpha(T - T_i)$ - интенсивность теплового потока из газа на пленку жидкости или гидрата;

$d_{in}, d_{ext}, d_{hyd}, d_{iso}$ - outer and inner diameters of the pipe, and diameters of hydration and insulating layers, m.

Mass interactions

A. Water condensation zone
($T_{iw} > T_{ih}$)

The intensity of water condensation is determined by the heat balance:

$$l_w j_{w(i)} + q_i = \alpha_{iamb} (T_{iw} - T_{amb}), \quad (18)$$

where $j_{w(i)} = \rho_l \beta_w (y_w - y_{wi})$ is the intensity of condensation of water vapor;

$$\beta_w = \frac{Sh \cdot D_{wg}}{d_i} - \text{coefficient of mass}$$

transfer from the gas core to the liquid or gas film;

$Sh = 0,023 Re^{0,8} Sc^{0,4}$ - Sherwood number;

$$Sc = \frac{\nu}{D_{wg}} - \text{Schmidt number};$$

ν - kinematic viscosity of methane-hydrogen mixture, m^2/s ;

$$D_{wg} = \frac{1}{\frac{y_h}{D_{wh}} + \frac{y_m}{D_{wm}}} - \text{coefficient of}$$

diffusion of water vapor in methane-hydrogen mixture [13], m^2/s ;

D_m, D_h - coefficients of diffusion of water vapor in methane and hydrogen [14], m^2/s ;

$q_i = \alpha(T - T_i)$ - the intensity of the heat flow from the gas to the liquid or hydrate film;

$$\alpha = \frac{\text{Nu} \cdot \lambda}{d_i} - \text{коэффициент теплоотда-}$$

чи от газового ядра к пленке жидкости или гидрата, Вт/м²;

T - температура газа в ядре потока, К;

T_{iw} - температура на поверхности жид-

кой пленки, К;

T_{amb} - температура окружающей среды, К;

l_w - теплота испарения/конденсации воды, Дж/кг;

$$x_w = x(T, p) = \frac{p_{wsat}(T)M_w}{pM_g} - \text{кон-}$$

центрация водяного пара в ядре потока;

$$x_{wi} = x(T_{iw}) = \frac{p_{wsat}(T_{iw})M_w}{pM_g} -$$

концентрация водяного пара на границе «газ - жидкая пленка»;

$$p_{wsat} = 10^5 \cdot 10^{A - \left(\frac{B}{T+C}\right)} - \text{давление}$$

насыщенных паров воды, Па;

$A = 4,6543$; $B = 1435,264$; $C = -64,848$.

В результате получим трансцендентное уравнение для определения T_{iw} :

$$l_w \rho \beta_w \left(\frac{p_{sat}(T)M_w}{pM_g} - \frac{p_{sat}(T_{iw})M_w}{pM_g} \right) + \alpha(T - T_{iw}) = \alpha_{iamb}(T_{iw} - T_{amb}). \quad (19)$$

Решая уравнение (19), определяем температуру поверхности пленки воды на границе с газом T_{iw} и интенсивность конденсации $j_{w(li)}$.

В случае $T_{iw} < T_{ih}$ на границе «газ - жидкость» происходит образование гидратов.

$$\alpha = \frac{\text{Nu} \cdot \lambda}{d_i} - \text{coefficient of heat trans-}$$

fer from the gas core to the liquid or hydrate film, W/m²;

T - gas temperature in the flow core, K;

T_{iw} - temperature on the surface of the

liquid film, K;

T_{amb} - ambient temperature, K;

l_w - heat of evaporation/condensation of water, J/kg;

$$x_w = x(T, p) = \frac{p_{wsat}(T)M_w}{pM_g} - \text{con-}$$

centration of water vapor in the core of the flow;

$$x_{wi} = x(T_{iw}) = \frac{p_{wsat}(T_{iw})M_w}{pM_g} -$$

concentration of water vapor at the gas - liquid film interface;

$$p_{wsat} = 10^5 \cdot 10^{A - \left(\frac{B}{T+C}\right)} - \text{pressure of}$$

saturated water vapor, Pa;

$A = 4,6543$; $B = 1435,264$; $C = -64,848$.

As a result, we obtain a transcendental equation for determining T_{iw} :

Solving equation (19), we determine the surface temperature of the water film at the interface with the gas T_{iw} and the intensity of condensation $j_{w(li)}$.

In a case $T_{iw} < T_{ih}$ at the border gas-liquid hydrates are formed.

В. Зона образования гидратов
 $(T_{iw} \leq T_{ih})$

Тепловой баланс на границе «газ - гидрат»:

$$l_w j_{w(1ih)} + q_{1ih} = \alpha_{iamb} (T_{ih} - T_{amb}), \quad (20)$$

где $j_{w(1i)} = \rho_l \beta_w (y_{w1} - y_{wih})$ - интенсивность переноса водяного пара на поверхность гидратного слоя;

$$y_{wih} = y(T_{ih}) = \frac{p_{wh}(T_{ih}, p) M_w}{p M_g} -$$

концентрация водяного пара на границе «газ - гидрат»;

$p_{wh}(T_{ih}, p)$ - давление паров воды в зависимости от температуры поверхности гидрата и давления в системе [2, 15-17] определяется формулой:

B. Zone of formation of hydrates
 $(T_{iw} \leq T_{ih})$

Heat balance at the gas-hydrate border:

$$l_w j_{w(1i)} + q_{1ih} = \alpha_{iamb} (T_{ih} - T_{amb}), \quad (20)$$

where $j_{w(1i)} = \rho_l \beta_w (y_{w1} - y_{wih})$ is the intensity of water vapor transfer to the surface of the hydration layer;

$$y_{wih} = y(T_{ih}) = \frac{p_{wh}(T_{ih}, p) M_w}{p M_g} -$$

concentration of water vapor at the gas-hydrate border;

$p_{wh}(T_{ih}, p)$ - the pressure of water vapor, depending on the temperature of the surface of the hydrate and the pressure in the system [2, 15-17], is determined by the formula:

$$p_{wh}(T_{ih}, p) = \exp(29,396 - 6234,874/T_{ih} - 0,1593 \ln p). \quad (21)$$

При наличии жидкой фазы получим трансцендентное уравнение для определения T_{ih} :

In the presence of a liquid phase, we obtain a transcendental equation to determine T_{ih} :

$$l_w \rho \beta_w \left(\frac{p_{sat}(T) M_w}{p M_g} - \frac{p_{wh}(T_{ih}) M_w}{p M_g} \right) + \alpha (T - T_{ih}) = \alpha_{iamb} (T_{ih} - T_{amb}) \quad (22)$$

или

or

$$l_w \rho_l \beta_w \left(\frac{p_{sat}(T_1) M_w}{p M_g} - \frac{\left\{ \exp(29,396 - 6234,874/T_{ih} - 0,1593 \ln p) \right\} M_w}{p M_g} \right) + h(T_1 - T_{ih}) = \alpha_{iamb} (T_{ih} - T_{amb}). \quad (23)$$

При отсутствии жидкой фазы получим следующее трансцендентное уравнение для определения T_{ih} :

$$l_h \rho_1 \beta_w \left(g_{1w} - \frac{p_{wh}(T_{ih})M_w}{pM_g} \right) + \alpha(T - T_{ih}) = \alpha_{iamb}(T_{ih} - T_{amb}), \quad (24)$$

или

In the absence of a liquid phase, we obtain the following transcendental equation to determine T_{ih} :

or

$$l_h \rho_1 \beta_w \left(g_{wg} - \frac{\left\{ \exp(29,396 - 6234,874/T_{ih} - 0,1593 \ln p) \right\} M_w}{pM_g} \right) + \alpha(T - T_{ih}) = \alpha_{iamb}(T_{ih} - T_{amb}). \quad (25)$$

Решая уравнение (25), определяем температуру поверхности гидрата на T_{ih} и интенсивность массопереноса воды к поверхности гидрата $j_{w(li)}$.

Затем определяем интенсивность отложения гидратов.

Методика расчета

1. При расчете на каждом шаге решения системы уравнений (12)-(14) определяются параметры T_{iw} по уравнению (23) или T_{ih} по уравнению (25).

2. Если $T_{ih} > T_{iw}$, то используется уравнение (23); если $T_{ih} \leq T_{iw}$, то используется (25).

3. Если $\frac{p_{sat}(T_1)M_w}{pM_g} < \frac{p_{sat}(T_{iw})M_w}{pM_g}$, то конденсации не происходит.

4. Если $\frac{p_{sat}(T_1)M_w}{pM_g} < \frac{p_{wh}(T_{ih}, p)M_w}{pM_g}$, то образование гидрата не происходит.

Solving equation (25), we determine the temperature of the surface of the hydrate T_{ih} and the intensity of mass transfer of water to the surface of the hydrate $j_{w(li)}$.

Then we determine the intensity of hydrate deposition.

Calculation method

1. When calculating at each step of the solution of the system of equations (12)-(14), the parameter T_{iw} is determined by equation (23) or T_{ih} is determined by equation (25).

2. If $T_{ih} > T_{iw}$, then equation (23) is used; if $T_{ih} \leq T_{iw}$, then (25) is used.

3. If $\frac{p_{sat}(T_1)M_w}{pM_g} < \frac{p_{sat}(T_{iw})M_w}{pM_g}$, then condensation does not occur.

4. If $\frac{p_{sat}(T_1)M_w}{pM_g} < \frac{p_{wh}(T_{ih}, p)M_w}{pM_g}$, then the formation of hydrate does not occur.

Некоторые результаты

длина трубопровода 100000 м;
 массовый расход метано-водородной смеси 36,0 кг/с;
 давление на входе 4,5 МПа;
 температура на входе 293 К;
 внутренний диаметр трубопровода 0,5 м;
 температура окружающей среды 265 К.

На рисунке 1 приведены расчетные данные по интенсивности отложения гидратов при наличии водорода.

Some results

pipeline length 100000 m;
 mass flow rate of the methane-hydrogen mixture is 36.0 kg/s;
 inlet pressure 4.5 MPa;
 inlet temperature 293 K;
 internal diameter of the pipeline 0.5 m;
 ambient temperature 265 K.

Figure 1 shows the calculated data on the intensity of hydrate deposition in the presence of hydrogen.

Рисунок 1. Интенсивность отложения гидратов в трубопроводе, транспортирующем метано-водородные смеси при концентрациях водорода 0,1 и 0,2 мольных долей

Figure 1. Intensity of hydrate deposition in a pipeline transporting methane-hydrogen mixtures at hydrogen concentrations of 0.1 and 0.2 mole fractions

Выводы

1. Разработана математическая модель отложения гидратов при трубопроводном транспорте водородо-метановых смесей.
2. В ряде случаев проблема отложения гидратов, например в зимних условиях, может стать серьезной проблемой.
3. На основе численных оценок для систем с низким содержанием водорода установлено, что интенсивность отложения гидратов уменьшается с увеличением мольной доли водорода в смеси, при этом начало гидратоотложения отодвигается вниз по потоку.

Публикация подготовлена в рамках выполнения государственного задания Государственного автономного научного учреждения «Институт стратегических исследований Республики Башкортостан» за 2021 г.

Conclusions

1. A mathematical model of hydrate deposition during pipeline transport of hydrogen-methane mixtures is developed.
2. In some cases, the problem of hydrate deposition, for example in winter conditions, can become a serious problem.
3. Based on numerical estimates for systems with a low hydrogen content, it was found that the intensity of hydrate deposition decreases with an increase in the mole fraction of hydrogen in the mixture, while the onset of hydrate deposition moves downstream.

The publication has been prepared within the framework of the fulfillment of the state task of the Institute of Strategic Researches of Bashkortostan Republic, State Autonomous Scientific Department, for 2021.

Список литературы

1. Бондарев Э.А., Бабэ Г.Д., Гройсман А.Г., Каниболотский М.А. Механика образования гидратов в газовых потоках. Новосибирск: Наука, 1976. 158 с.
2. Гухман Л.М. Подготовка газа северных газовых месторождений к дальнему транспорту. Л.: Недра, 1980. 161 с.
3. Шагапов В.Ш., Уразов Р.Р. Характеристики газопровода при наличии гидратоотложений // Теплофизика высоких температур. 2004. Т. 42. № 3. С. 461-468.
4. Билушов В.М. Математическая модель образования гидратов при течении влажного газа в трубах // Инженерно-физический журнал. 1984. № 1. С. 57-64.
5. Билушов В.М., Бондарев Э.А., Марон В.И. Процесс образования гидратов с учетом тепло- и массообмена // Инженерно-физический журнал. 1988. Т. 55. № 2. С. 226-231.
6. Wlodek T., Laciak M., Kurowska K., Wegrzyn L. Thermodynamic Analysis of Hydrogen Pipeline Transportation - Selected Aspects // AGH Drilling, Oil, Gas. 2016. Vol. 33. No. 2. P. 379-396. DOI: 10.7494/drill.2016.33.2.379.

References

1. Bondarev E.A., Babe G.D., Groisman A.G., Kanibolotskii M.A. *Mekhanika obrazovaniya gidratov v gazovykh potokakh* [Mechanics of Hydrate Formation in Gas Streams]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1976. 158 p. [in Russian].
2. Gukhman L.M. *Podgotovka gaza severnykh gazovykh mestorozhdenii k dal'nemu transportu* [Preparation of Gas from Northern Gas Fields for Long-Distance Transport]. Leningrad, Nedra Publ., 1980. 161 p. [in Russian].
3. Shagapov V.Sh., Urazov R.R. *Kharakteristiki gazoprovoda pri nalichii gidratootlozhenii* [The Characteristics of a Gas Pipeline in the Presence of Hydrate Deposits]. *Teplofizika vysokikh temperatur - High Temperature*, 2004, Vol. 42, No. 3, pp. 461-468. [in Russian].
4. Bilyushov V.M. *Matematicheskaya model' obrazovaniya gidratov pri techenii vlazhnogo gaza v trubakh* [Mathematical Model of Hydrate Formation During Wet Gas Flow in Pipes]. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal - Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal*, 1984, No. 1, pp. 57-64. [in Russian].
5. Bilyushov V.M., Bondarev E.A., Maron V.I. *Protsess obrazovaniya gidratov s uchetom teplo- i*

7. Kuczynski S., Laciak M., Olijnyk A., Szurlej A., Wlodek T. Thermodynamic and Technical Issues of Hydrogen and Methane-Hydrogen Mixtures Pipeline Transmission // *Energies*. 2019. Vol. 12. Issue 3. P. 569-590. DOI: 10.3390/en12030569.
8. Pang J., Ng H-J., Zuo J. Hydrogen Gas Hydrate - Measurements and Predictions // *Fluid Phase Equilibria*. 2012. Vol. 316. P. 6-10. DOI:10.1016/j.fluid.2011.12.006.
9. Schouten J.A., Michels J.P.J., Janssen-Van Rosmalen R. Effect of H₂-Injection on the Thermodynamic and Transportation Properties of Natural Gas // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2004. Vol. 29. Issue 11. P. 1173-1180. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2003.11.003.
10. Zhang S-X., Chen G-J., Ma C-F. et al. Hydrate Formation of Hydrogen + Hydrocarbon Gas Mixtures // *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2000. Vol. 45. Issue 5. P. 908-911. DOI: 10.1021/je000076a.
11. Randelman R.R., Wenzel L.A. Joule-Thomson Coefficients of Hydrogen and Methane Mixtures // *Journal of Chemical and Engineering Data*. 1988. Vol. 33. P. 293-299.
12. Ytrehus T., Helgaker J.F. Energy Dissipation Effect in the One-Dimensional Limit of the Energy Equation in Turbulent Compressible Flow // *Journal of Fluids Engineering*. 2013. Vol. 135. Issue 6. Article Number 061201. DOI: 10.1115/1.4023656.
13. Fairbanks D.F., Wilke C.R. Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures // *Industrial and Engineering Chemistry*. 1950. Vol. 42. No. 3. P. 471-475.
14. Schwert F.A., Brow J.E. Diffusivity of Water Vapor in Some Common Gases // *Journal of Chemical Physics*. 1951. Vol. 19. P. 640-646.
15. Sloan E.D., Khoury F.M., Kobayaashi R. Water Content of Methane Gas in Equilibrium with Hydrates // *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. 1976. Vol. 15. Issue 4. P. 318-323.
16. Mohammadi A.H., Richon D. On Estimating the Water Content of Gas in Equilibrium with Gas Hydrate or Ice // *AIChE Journal*. 2007. Vol. 53. Issue 6. P. 1601-1607. DOI: 10.1002/aic.11159.
17. Mohammadi A.H., Richon D. Semiempirical Method for Determining Water Content of Methane-Rich Hydrocarbon Gas in Equilibrium with Gas Hydrates // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2008. Vol. 47. Issue 2. P. 451-458. DOI: 10.1021/ie070372h.
- massoobmena [Hydrate Formation Process Taking into Account Heat and Mass Transfer]. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal - Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal*, 1988, Vol. 55, No. 2, pp. 226-231. [in Russian].
6. Wlodek T., Laciak M., Kurowska K., Wegrzyn L. Thermodynamic Analysis of Hydrogen Pipeline Transportation - Selected Aspects. *AGH Drilling, Oil, Gas*, 2016, Vol. 33, No. 2, pp. 379-396. DOI: 10.7494/drill.2016.33.2.379.
7. Kuczynski S., Laciak M., Olijnyk A., Szurlej A., Wlodek T. Thermodynamic and Technical Issues of Hydrogen and Methane-Hydrogen Mixtures Pipeline Transmission. *Energies*, 2019, Vol. 12, Issue 3, pp. 569-590. DOI: 10.3390/en12030569.
8. Pang J., Ng H-J., Zuo J. Hydrogen Gas Hydrate - Measurements and Predictions. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, Vol. 316, pp. 6-10. DOI:10.1016/j.fluid.2011.12.006.
9. Schouten J.A., Michels J.P.J., Janssen-Van Rosmalen R. Effect of H₂-Injection on the Thermodynamic and Transportation Properties of Natural Gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, Vol. 29, Issue 11, pp. 1173-1180. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2003.11.003.
10. Zhang S-X., Chen G-J., Ma C-F. et al. Hydrate Formation of Hydrogen + Hydrocarbon Gas Mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2000, Vol. 45, Issue 5, pp. 908-911. DOI: 10.1021/je000076a.
11. Randelman R.R., Wenzel L.A. Joule-Thomson Coefficients of Hydrogen and Methane Mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1988, Vol. 33, pp. 293-299.
12. Ytrehus T., Helgaker J.F. Energy Dissipation Effect in the One-Dimensional Limit of the Energy Equation in Turbulent Compressible Flow. *Journal of Fluids Engineering*, 2013, Vol. 135, Issue 6, Article Number 061201. DOI: 10.1115/1.4023656.
13. Fairbanks D.F., Wilke C.R. Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1950, Vol. 42, No. 3, pp. 471-475.
14. Schwert F.A., Brow J.E. Diffusivity of Water Vapor in Some Common Gases. *Journal of Chemical Physics*, 1951, Vol. 19, pp. 640-646.
15. Sloan E.D., Khoury F.M., Kobayaashi R. Water Content of Methane Gas in Equilibrium with Hydrates. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976, Vol. 15, Issue 4, pp. 318-323.
16. Mohammadi A.H., Richon D. On Estimating the Water Content of Gas in Equilibrium with Gas Hydrate or Ice. *AIChE Journal*, 2007, Vol. 53, Issue 6, pp. 1601-1607. DOI: 10.1002/aic.11159.
17. Mohammadi A.H., Richon D. Semiempirical Method for Determining Water Content of Methane-Rich Hydrocarbon Gas in Equilibrium with Gas Hydrates. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, Vol. 47, Issue 2, pp. 451-458. DOI: 10.1021/ie070372h.

Авторы

• Шагиев Рустам Гиндуллович, канд. техн. наук
Государственное автономное научное
учреждение «Институт стратегических
исследований Республики Башкортостан»
Лаборатория нефтегазовых исследований
Центра реального сектора экономики
Ведущий научный сотрудник
Российская Федерация, 450008, г. Уфа,
ул. Кирова, 15
e-mail: shagievrg@isi-rb.ru

• Андреев Вадим Евгеньевич, д-р техн. наук,
профессор
Государственное автономное научное
учреждение «Институт стратегических
исследований Республики Башкортостан»
Лаборатория нефтегазовых исследований
Центра реального сектора экономики
Заведующий
Российская Федерация, 450008, г. Уфа,
ул. Кирова 15
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Профессор кафедры «Геология и разведка
нефтяных и газовых месторождений»
Российская Федерация, 450064, г. Уфа,
ул. Космонавтов, 1
e-mail: intnm@ya.ru

The Authors

• Shagiev Rustam G., Candidate of Engineering
Sciences
Institute of Strategic Researches
of Bashkortostan Republic,
State Autonomous Scientific Department
Oil and Gas Research Laboratory
Centre Real Sector of Economics
Leading Researcher
15, Kirov str., Ufa, 450008,
Russian Federation
e-mail: shagievrg@isi-rb.ru

• Andreev Vadim E., Doctor of Engineering
Sciences, Professor
Institute of Strategic Researches
of Bashkortostan Republic,
State Autonomous Scientific Department
Oil and Gas Research Laboratory
Centre Real Sector of Economics
Head
15, Kirov str., Ufa, 450008,
Russian Federation
Ufa State Petroleum Technological University
Professor of Geology and Exploration
of Oil and Gas Field Department
1, Kosmonavtov str. Ufa, 450064,
Russian Federation
e-mail: intnm@ya.ru