

УДК 533.15

О росте гидрата в водном растворе газа*

В.Ш. Шагапов^{1,2}, Ю.А. Юмагулова², О.А. Шепелькевич³

¹Институт механики Уфимского научного центра РАН

²Институт механики и машиностроения Казанского научного центра РАН

³Бирский филиал Башкирского государственного университета

E-mail: ym_julia@mail.ru

Решается задача о росте гидрата в водном растворе газа, интенсивность которого определяется диффузией газа к поверхности гидрата. Для случаев плоской, радиально-симметричной и сферически-симметричной постановок задачи получены значения автомодельной координаты, определяющей рост гидратного слоя в водном растворе газа и пиковые значения температуры в области, содержащей гидрат. Проанализированы температурные поля, связанные с тепловыделением при гидратообразовании.

Ключевые слова: газовый гидрат, диффузия, теплообмен, водный раствор газа.

Введение

Интерес к изучению процессов образования газовых гидратов связан с нежелательным гидратообразованием при добыче, транспортировке и переработке природного газа, а также с разработкой технологий, использующих явление гидратообразования, например, для хранения и транспортировки природного газа в газогидратном состоянии, опреснения воды, «гидратной» осушки газа и т.п. Изучению процессов образования газовых гидратов посвящено множество работ, обзор современного состояния которых представлен в публикациях [1, 2]. Однако гидратообразование из растворов газа в воде, которое осуществимо при определенных значениях давления, температуры и концентрации растворенного газа [3–6], изучено недостаточно. Экспедиционные исследования показали присутствие залежей газовых гидратов на поверхности морского дна, что можно объяснить образованием их из растворенного газа в воде. Отметим, что образование газовых гидратов всегда сопровождается диффузией гидратообразующих компонент и эффектами тепловыделения. Причем эти факторы взаимосвязаны между собой. Наряду с тем, что метан, являющийся наиболее распространенным газом, образующим гидрат, обладает низкой растворимостью, и эффекты тепловыделения в этом случае будут практически незаметны, для высокорастворимых газов, таких как диоксид углерода или сероводород, эти факторы необходимо учитывать. В настоящей работе предложено совместное описание диффузионных и температурных полей в водном растворе газа с учетом интенсивности гидратообразования.

* Исследование выполнено за счет гранта РФ (проект №15-11-10016).

Диффузионная схема процесса гидратообразования

Рассмотрим плоскую, радиально-симметричную и сферически-симметричную задачи об образовании газогидрата на границе контакта с водным раствором газа при термобарических условиях (T_0, p_0) стабильности гидрата ($T_0 < T_{(s)}(p_0)$, где $T_{(s)}(p_0)$ — равновесная температура фазовых переходов при давлении p_0). Будем полагать, что скорость роста гидратного слоя лимитируется диффузией газа из водного раствора к поверхности контакта ($r = a$). Для этого процесса уравнение диффузии запишем как

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + w \frac{\partial \rho}{\partial r} = D r^{-n} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^n \frac{\partial \rho}{\partial r} \right), \quad a < r < \infty, \quad (1)$$

здесь ρ — плотность растворенного газа, D — коэффициент диффузии, w — скорость воды вокруг гидратного образца, для которой можем записать [7] $w = w_a (a/r)^n$, где w_a — массовая скорость воды на поверхности гидрата ($w = w_a$ при $r = a$); $n = 0, 1$ и 2 соответствует плоской, радиальной и сферической геометриям задачи.

Гидрат является клатратным соединением постоянного состава с массовым содержанием газа G [8–10]. С учетом этого, для поверхности контакта гидрат–вода ($r = a$) можно записать выражения, следующие из закона сохранения массы для воды и газа:

$$\rho_h (1-G) \dot{a} = \rho_l (\dot{a} - w_a), \quad \dot{a} = da/dt, \quad (2)$$

$$\rho_h G \dot{a} = D (\partial \rho / \partial r)_a, \quad (3)$$

здесь ρ_h, ρ_l — плотность гидрата и воды. Из (2) следует связь между скоростью роста толщины гидратного слоя и скоростью воды на его поверхности:

$$w_a = \dot{a} (1 - (\rho_h (1-G) / \rho_l)). \quad (4)$$

Будем полагать, что растворенный в воде газ на поверхности гидратного слоя мгновенно переходит в состав гидрата и тогда для плотности растворенного газа при $r = a$ можно записать:

$$\rho = 0. \quad (5)$$

В качестве второго граничного условия для ρ примем

$$\rho = \rho_{g(s)}, \quad r \rightarrow \infty. \quad (6)$$

Пусть в исходном состоянии ($t = 0$) гидратный слой отсутствует ($a = 0$) и вода насыщена газом — $\rho = \rho_{g(s)}$.

Рассматриваемая задача в математическом плане подобна задаче Скрайвена [11] для роста парового пузырька в перегретой жидкости. Для решения этой задачи введем автомодельную переменную $\xi = r / \sqrt{Dt}$. Тогда распределение концентрации растворенного в воде газа $k = \rho / \rho_{g(s)}$ можно найти из соотношений

$$k = \int_{\xi(s)}^{\xi} \exp(-\xi^2/4 + \xi_{(s)}(1-\eta)\xi/2) d\xi \bigg/ \int_{\xi(s)}^{\infty} \exp(-\xi^2/4 + \xi_{(s)}(1-\eta)\xi/2) d\xi, \quad n = 0, \quad (7)$$

$$k = \int_{\xi(s)}^{\xi} \exp(-\xi^2/4) / \xi^{1-\xi_{(s)}^2(1-\eta)/2} d\xi \bigg/ \int_{\xi(s)}^{\infty} \exp(-\xi^2/4) / \xi^{1-\xi_{(s)}^2(1-\eta)/2} d\xi, \quad n = 1, \quad (8)$$

$$k = \frac{\int_{\xi(s)}^{\xi} \exp[-(\xi^2/4 + \xi_{(s)}^3(1-\eta)/(2\xi))] / \xi^2 d\xi}{\int_{\xi(s)}^{\infty} \exp[-(\xi^2/4 + \xi_{(s)}^3(1-\eta)/(2\xi))] / \xi^2 d\xi}, \quad n = 2, \quad (9)$$

где $\eta = \rho_h(1-G)/\rho_l$ — безразмерный параметр, зависящий от вида газогидрата, $\xi_{(s)} = a/\sqrt{Dt}$.

Подставляя полученные решения в уравнение (3), получим трансцендентные уравнения для нахождения автомодельной координаты $\xi_{(s)}$:

$$\xi_{(s)} = 2\tilde{\rho} \exp\left(\frac{\xi_{(s)}^2(1-2\eta)}{4}\right) \int_{\xi_{(s)}}^{\infty} \exp\left(-\xi^2/4 + \xi_{(s)}(1-\eta)\xi/2\right) d\xi, \quad n=0, \quad (10)$$

$$\xi_{(s)}^{2-\xi_{(s)}^2(1-\eta)/2} = 2\tilde{\rho} \exp\left(-\xi_{(s)}^2/4\right) \int_{\xi_{(s)}}^{\infty} \exp\left(-\xi^2/4\right) / \xi^{1-\xi_{(s)}^2(1-\eta)/2} d\xi, \quad n=1, \quad (11)$$

$$\xi_{(s)}^3 = 2\tilde{\rho} \exp\left(-\xi_{(s)}^2(3-2\eta)/4\right) \int_{\xi_{(s)}}^{\infty} \exp\left[-\left(\xi^2/4 + \xi_{(s)}^3(1-\eta)/(2\xi)\right)\right] / \xi^2 d\xi, \quad n=2, \quad (12)$$

здесь $\tilde{\rho} = \rho_{g(s)}/(\rho_h G)$. Уравнения (10)–(12) могут быть решены методом половинного деления.

Таким образом, рост толщины гидратного слоя будет определяться из формулы

$$a = \xi_{(s)} \sqrt{Dt}. \quad (13)$$

На рис. 1 представлена эволюция полей концентрации растворенного в воде газа диоксида углерода при $\tilde{\rho} = 0,3$. Отметим, что этому значению соответствует плотность насыщения $\rho_{g(s)} = 90 \text{ кг/м}^3$ при давлении $p_0 = 5 \text{ МПа}$ и температуре $T_0 = 273 \text{ К}$ [12]. Плотность гидрата и массовая концентрация для диоксида углерода имеют следующие значения: $\rho_h = 1107 \text{ кг/м}^3$, $G = 0,29$ ($\eta = 0,78$). Здесь и в дальнейшем сплошная, штриховая и пунктирная линии соответствуют случаям плоской, радиально-симметричной и сферически-симметричной геометрий задачи. Показано, что в зависимости от геометрии задачи темпы гидратообразования будут различными (для сферической гидратной частицы интенсивность гидратообразования является наибольшей).

На рис. 2 отображена зависимость автомодельной координаты $\xi_{(s)}$, определяющей рост газогидратного слоя в водном растворе газа, от параметра $\tilde{\rho}$. На основе представленного графика можно определить закон роста гидратных частиц в зависимости от концентрации

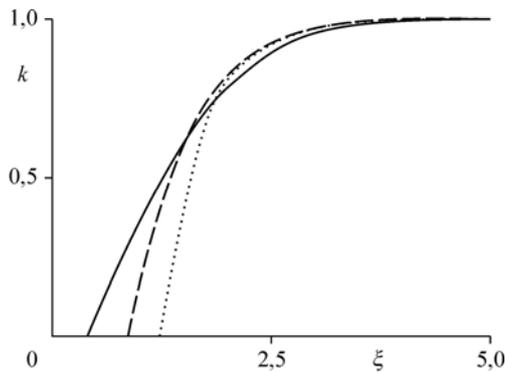


Рис. 1. Распределение концентрации газа диоксида углерода для случаев плоской, радиально-симметричной и сферически-симметричной постановок задачи.

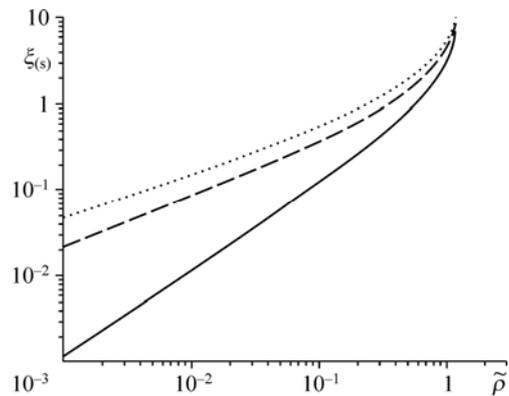


Рис. 2. Зависимость автомодельной координаты $\xi_{(s)}$ от числа $\tilde{\rho}$.

раствора газа в воде. Из рисунка видно, что с приближением $\tilde{\rho}$ к единице ($\tilde{\rho} \rightarrow 1$) значение автомодельной координаты возрастает (следовательно, растет скорость роста фронта гидратообразования). Поэтому, когда величина $\tilde{\rho}$ принимает достаточно большие значения, следует ожидать повышения температуры за счет выделения тепла при гидратообразовании вблизи фронта.

Тепловые эффекты

Для описания температурных полей запишем уравнения теплопроводности в гидрате и воде в виде:

$$\frac{\partial T_h}{\partial t} = \aleph_h^{(T)} r^{-n} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^n \frac{\partial T_h}{\partial r} \right), \quad 0 < r < a, \quad (14)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} + w \frac{\partial T_1}{\partial r} = \aleph_1^{(T)} r^{-n} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^n \frac{\partial T_1}{\partial r} \right), \quad a < r < \infty, \quad (15)$$

здесь T_h , T_1 , $\aleph_h^{(T)}$, $\aleph_1^{(T)}$ — температуры и коэффициенты температуропроводности гидрата и воды соответственно.

Положим, что в начальный момент времени ($t = 0$) гидратный слой отсутствует ($a = 0$), а температура T_0 однородна и удовлетворяет условию образования гидрата для значения давления p_0 ($p_0 < p_{(s)}(T_0)$).

Будем считать температуру воды вдали от границы контакта постоянной и равной исходной температуре: $T_l = T_0$ ($r \rightarrow \infty$). На оси симметрии или в центре гидратного образца ($r = 0$) примем условие отсутствия тепловых потоков $\partial T_h / \partial r = 0$ ($t > 0$).

Для температуры на фронте ($r = a$) должны выполняться условия

$$T_h = T_1 = T^{(M)} = \text{const}, \quad \lambda_h \frac{\partial T_h}{\partial r} - \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} = \rho_h L_h \dot{a}. \quad (16)$$

Здесь λ_h , λ_1 — теплопроводность гидрата и воды, L_h — удельная теплота фазового перехода.

Приведенная система уравнений (14)–(16) также имеет автомодельное решение:

$$\theta_h = \theta^{(M)}, \quad 0 < \xi < \xi_{(s)}, \quad n = 0, 1, 2.$$

$$\theta_1 = \theta^{(M)} + \frac{(1 - \theta^{(M)}) \int_{\xi_{(s)}}^{\xi} \exp\left(\text{Le}\left(-\xi^2/4 + \xi_{(s)}(1-\eta)\xi/2\right)\right) d\xi}{\int_{\xi_{(s)}}^{\infty} \exp\left(\text{Le}\left(-\xi^2/4 + \xi_{(s)}(1-\eta)\xi/2\right)\right) d\xi}, \quad \xi_{(s)} < \xi < \infty, \quad n = 0,$$

$$\theta_1 = \theta^{(M)} + \frac{(1 - \theta^{(M)}) \int_{\xi_{(s)}}^{\xi} \exp\left(-\text{Le}\xi^2/4\right) / \xi^{1-\text{Le}\xi_{(s)}^2(1-\eta)/2} d\xi}{\int_{\xi_{(s)}}^{\infty} \exp\left(-\text{Le}\xi^2/4\right) / \xi^{1-\text{Le}\xi_{(s)}^2(1-\eta)/2} d\xi}, \quad \xi_{(s)} < \xi < \infty, \quad n = 1,$$

$$\theta_1 = \theta^{(M)} + \frac{(1 - \theta^{(M)}) \int_{\xi_{(s)}}^{\xi} \exp\left[-\text{Le}\left(\xi^2/4 + \xi_{(s)}^3(1-\eta)/(2\xi)\right)\right] / \xi^2 d\xi}{\int_{\xi_{(s)}}^{\infty} \exp\left[-\text{Le}\left(\xi^2/4 + \xi_{(s)}^3(1-\eta)/(2\xi)\right)\right] / \xi^2 d\xi}, \quad \xi_{(s)} < \xi < \infty, \quad n = 2,$$

здесь $\theta_1 = T_1/T_0$, $\theta_h = T_h/T_0$, $\theta^{(M)} = T^{(M)}/T_0$ — безразмерные температуры, $Le = D/\mathfrak{N}_1^{(T)}$ — число Льюиса.

Подставляя полученные решения в условие баланса тепла из (16), можем получить

$$\theta^{(M)} = 1 + B \xi_{(s)} \exp\left(-Le \frac{\xi_{(s)}^2(1-2\eta)}{4}\right) \int_{\xi_{(s)}}^{\infty} \exp\left(Le \left(-\frac{\xi^2}{4} + \frac{\xi_{(s)}(1-\eta)\xi}{2}\right)\right) d\xi, \quad n=0,$$

$$\theta^{(M)} = 1 + B \xi_{(s)}^{2-Le\xi_{(s)}^2(1-\eta)/2} \exp\left(Le \frac{\xi_{(s)}^2}{4}\right) \int_{\xi_{(s)}}^{\infty} \exp\left(-Le \frac{\xi^2}{4}\right) / \xi^{1-Le\xi_{(s)}^2(1-\eta)/2} d\xi, \quad n=1,$$

$$\theta^{(M)} = 1 + B \xi_{(s)}^3 \exp\left(Le \frac{\xi_{(s)}^2(3-2\eta)}{4}\right) \int_{\xi_{(s)}}^{\infty} \exp\left[-Le \left(\frac{\xi^2}{4} + \frac{\xi_{(s)}^3(1-\eta)}{2\xi}\right)\right] / \xi^2 d\xi, \quad n=2,$$

где $B = \rho_h L_h D / (2\lambda_1 T_0)$.

Эти уравнения для каждого случая $n = 0, 1, 2$ при известных значениях $\xi_{(s)}$, являющихся корнями уравнений (10)–(12), позволяют определить значения температуры $T^{(M)}$ на границе $r = a$, которые являются пиковыми для температуры воды. Для значений теплофизических параметров системы газ–гидрат приняты величины $\lambda_1 = 0,56$ Вт/(м·К), $\mathfrak{N}_1^{(T)} = 1,3 \cdot 10^{-7}$ м²/с, $D = 10^{-9}$ м²/с, $L_h = 4 \cdot 10^5$ Дж/кг.

На рис. 3 изображены поля температуры для системы гидрата диоксида углерода и раствора углекислого газа в воде при $T_0 = 273$ К. Правая часть рисунка представляет собой увеличенный фрагмент его левой части вблизи пиковых значений температуры. Вертикальные штриховые линии указывают на положение границы «гидрат–вода». Верхняя линия на левой части рисунка соответствует значению равновесной температуры фазового перехода $T_{(s)}$ для диоксида углерода при давлении $p_0 = 5$ МПа [13].

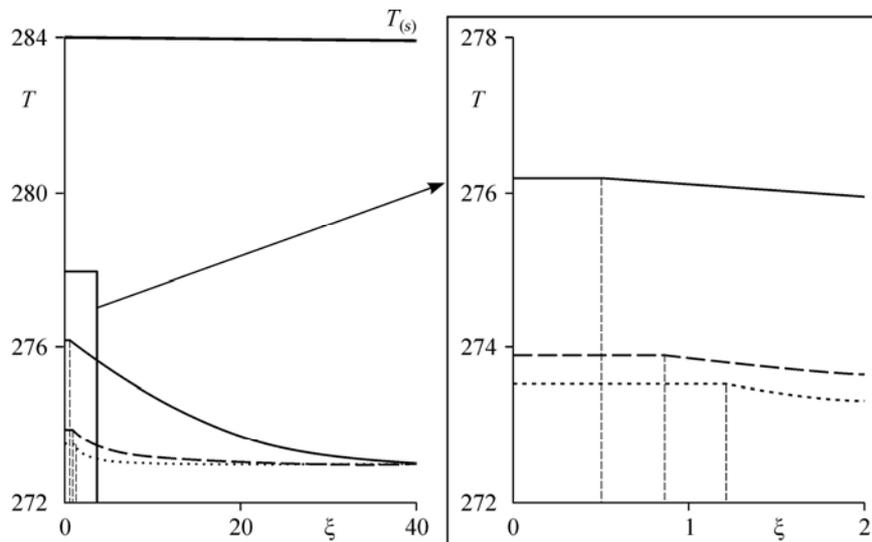


Рис. 3. Профили температуры для системы гидрата диоксида углерода и раствора углекислого газа в воде для случаев плоской, радиально-симметричной и сферически-симметричной постановки задачи.

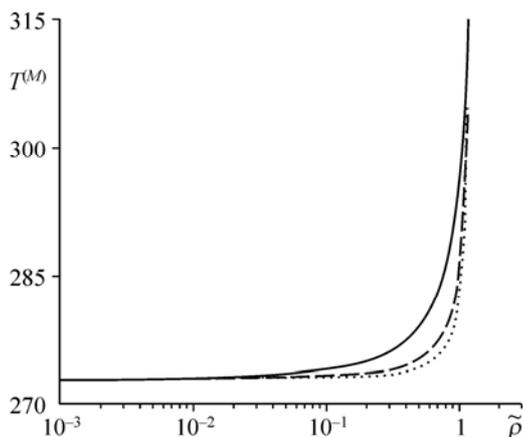


Рис. 4. Зависимость пикового значения температуры $T^{(M)}$ от значения $\tilde{\rho}$.

Видно, что гидратообразование сопровождается повышением температуры гидрата и области воды, окружающей гидрат. Кроме того, величина роста температуры зависит от геометрии задачи: в случае плоского слоя наблюдается наибольшее ее повышение температуры. Это связано с тем, что при переходе от плоской задачи к сферической увеличивается удельная площадь контакта гидрата с водой, что в свою очередь интенсифицирует отвод тепла от границы гидратообразования.

На рис. 4 представлена зависимость пикового значения температуры $T^{(M)}$ от числа $\tilde{\rho}$. Видно, что с приближением $\tilde{\rho}$ к единице происходит сильное повышение температуры за счет выделения тепла при гидратообразовании вблизи границы гидрат–вода.

Заключение

В автоматической постановке решена задача скорости роста гидратного слоя в водном растворе гидратообразующего газа. Установлено, что эта задача в теоретическом плане аналогична задаче Скрайвена о росте парового пузырька в перегретой жидкости. Проанализированы температурные поля, обусловленные тепловыделением при гидратообразовании на поверхности контакта гидратного слоя с раствором газа. Полученное решение позволяет определить качественную и количественную оценку роста гидрата в зависимости от вида гидратообразующего газа и термобарических условий.

Список обозначений

a — толщина гидратного слоя, м,	T — температура, К,
D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$,	t — время, с,
$\kappa^{(T)}$ — коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$,	k — концентрация растворенного в воде газа,
G — массовая доля газа в составе гидрата, Дж/кг,	w — скорость воды вокруг гидратного образца, м/с,
p — давление, Па,	ρ — плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$,
L_h — удельная теплота фазового перехода, Дж/кг,	λ — теплопроводность, Вт/(м·К),
r — координата, м,	ξ — автоматическая переменная.

Индексы

0 — начальное состояние,	s — равновесное состояние,
a — поверхностное состояние,	g, h, l — соответственно газовая, гидратная и жидкая фазы.

Список литературы

1. Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Российский химический журнал. 2003. Т. 47, № 3. С. 5.
2. Воротынец В.М., Малышев В.М. Газовые гидраты — наноразмерные фазы в процессах разделения и очистки веществ методом кристаллизации // Успехи химии. 2011. Т. 80, № 10. С. 1013.
3. Чувилин Е.М., Перлова Е.В., Махонина Н.А., Якушев В.С. Фазовые переходы воды в газонасыщенных грунтах // Геология и геофизика. 2002. Т. 43, № 7. С. 689–687.
4. Мельников В.П., Нестеров А.Н. Гидратообразование газов из поровой минерализованной влаги // Криосфера Земли. 2001. Т. 5, № 1. С. 61–67.
5. Алиев А.М., Юсифов Р.Ю., Таиров А.З., Сарыджанов А.А., Мирзоева Р.Ю., Юсифов Ю.Г. Математическое моделирование процесса опреснения морской воды газогидратным методом // Теоретические основы химической технологии. 2011. Т. 45, № 2. С. 199–203.

6. **Донцов В.Е.** Процессы растворения и гидратообразования за ударной волной в жидкости с пузырьками из смеси азота и углекислого газа при наличии поверхностно-активного вещества // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, № 1. С. 89–101.
7. **Нигматулин Р.И.** Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987. Ч. 1. 464 с. Ч. 2. 360 с.
8. **Истомин В.А., Якушев В.С.** Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.
9. **Макогон Ю.Ф.** Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.
10. **Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И.** Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
11. **Scriven L.E.** On the dynamics of phase growth // Chem. Eng. Sci. 1959. Vol. 10, No. 1. P. 1–13.
12. **Diamond L.W., Akinfiyev N.N.** Solubility of CO₂ in water from –1,5 to 100 °C and from 0,1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modeling // Fluid Phase Equilibria. 2003. Vol. 208, No. 1, 2. P. 265–290.
13. **Намиот А.Ю.** Растворимость газов в воде. М.: Недра, 1991. 167 с.

Статья поступила в редакцию 11 июня 2015 г.