

УДК 533.15

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ ПРИ КОНТАКТЕ ГАЗА И ВОДЫ

В. Ш. Шагапов, Ю. А. Юмагулова, Н. Г. Мусакаев^{*,**}

Институт механики и машиностроения Казанского научного центра РАН,
420111 Казань, Россия

* Тюменский филиал Института теоретической и прикладной механики
им. С. А. Христиановича СО РАН, 625026 Тюмень, Россия

** Тюменский индустриальный университет, 625000 Тюмень, Россия
E-mails: shagapov@rambler.ru, ym_julia@mail.ru, musakaev@ikz.ru

Предложена математическая модель и построены аналитические решения задачи о росте слоя гидрата при контакте гидратообразующего газа и воды для двух предельных режимов образования газового гидрата, определяемых процессами массопереноса и теплообмена. Получены критические значения теплофизических параметров, а также параметров, определяющих пропускные свойства слоя гидрата (коэффициентов диффузии и проницаемости), от которых зависит режим гидратообразования.

Ключевые слова: газовый гидрат, диффузия, фильтрация, теплообмен.

DOI: 10.15372/PMTF20170201

Введение. Многие технологические процессы, используемые в нефтегазовой отрасли, сопровождаются гидратообразованием, которое в большинстве случаев приводит к возникновению аварийных ситуаций. Поэтому в настоящее время основной целью исследований является предотвращение данного явления [1, 2]. В то же время газовые гидраты могут применяться для хранения и транспортировки природных газов в газогидратном состоянии, опреснения воды, “гидратной” осушки газа и т. п. [2, 3]. В этих случаях часто требуется интенсификация процесса формирования гидрата.

Согласно имеющимся экспериментальным данным при одних и тех же условиях скорость образования гидратов при контакте газа и воды может быть различной. В частности, для водопроводной воды, талой воды и воды, полученной при разложении гидрата, наблюдается значительное различие скоростей формирования гидратной корки [4, 5]. Наличие поверхностно-активных добавок в жидкости также приводит к существенному изменению скорости образования гидратов [6]. Кроме того, в опытах [7, 8], в которых изучался процесс образования гидратной корки на поверхности газовых пузырьков, всплывающих в морской воде, установлено, что наличие в составе метана даже очень малой доли (порядка нескольких процентов) инородных газов оказывает влияние на скорость роста гидратной корки вокруг газового пузырька. В работе [9], посвященной теоретическому изучению начального этапа гидратообразования, показано, что период индукции зависит от наличия и плотно-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 15-11-10016).

© Шагапов В. Ш., Юмагулова Ю. А., Мусакаев Н. Г., 2017

сти частиц примеси и составляет от нескольких секунд до десятков минут. В настоящей работе этим этапом пренебрегается.

Одной из первых работ, посвященных изучению роста слоя гидрата, является работа [10], в которой полагается, что состав образовавшегося гидрата неоднороден и диффузия газа через него происходит вследствие различия равновесных концентраций газа в составе гидрата на границах систем газ — гидрат и гидрат — вода. При этом значения равновесных концентраций получены из условия равенства химических потенциалов на соответствующих границах [11, 12]. Установлено, что при $p_0 = 10$ МПа максимальный перепад равновесных концентраций составляет 10^{-2} .

В работах [13–15] экспериментально и теоретически исследован процесс образования гидрата (метана и диоксида углерода) в порошках льда. В результате анализа полученных данных установлено, что основным механизмом, определяющим скорость образования гидрата, является диффузия газа через слой гидрата. При теоретическом описании процесса гидратообразования использовано обобщенное уравнение Авраами — Колмогорова, учитывающее как диффузию газа через слои гидрата, так и процесс объемной кристаллизации. Следует отметить, что для реализации такой модели требуется вводить новые заранее неизвестные эмпирические константы.

Результаты расчетов по теоретическим моделям в ряде случаев удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными данными, но эти модели не позволяют прогнозировать кинетику гидратообразования. Как показывают эксперименты, слой газового гидрата, возникающий на границе сред, может формироваться как в объеме газа, так и в объеме воды [16].

В настоящей работе, так же как и в [17, 18], предлагается достаточно простая модель образования слоя гидрата между газом и водой. В рамках этой модели принимается, что в начальный момент времени на границе контакта газа и воды формируется однородный (с постоянной массовой долей газа) слой гидрата. Поскольку гидрат, так же как и лед, является кристаллоподобным телом с ван-дер-ваальсовыми связями молекул, при контакте с газом его поведение аналогично поведению газа, нагнетаемого через плоские границы в области конденсированных фаз (жидкие или твердые). При этом в большинстве случаев с увеличением давления увеличивается растворимость газа по линейному закону [19].

При описании процесса роста слоя гидрата примем допущение о мгновенном формировании в начальный момент времени ($t = 0$) при контакте газа и воды гидратной пленки бесконечно малой толщины. Данное предположение является обоснованным, так как начальная стадия формирования тонкого слоя гидрата менее продолжительна по сравнению со стадией дальнейшего роста газогидратного слоя [13] и ею можно пренебречь.

Рассматриваются два режима формирования слоя гидрата. Первый режим определяется процессами массообмена между газом и гидратом. При этом слой гидрата настолько слабо пропускает гидратообразующий газ, что температурные поля, возникающие при выделении тепла за счет образования гидрата, успевают распространиться от поверхности контакта слоя гидрата с водой в окружающие водную и газогидратную среды. Таким образом, процесс можно считать изотермическим. Данный режим изучен с использованием двух схем: диффузионной и фильтрационной.

При большой пропускной способности слоя гидрата вследствие его рыхлости, зависящей от качества воды и газа (в частности, от концентрации различных примесей), определяющую роль в процессе роста слоя гидрата играет теплопроводность. Поэтому второй предельный режим определяется способностью воды или газа отводить выделившееся за счет формирования гидрата тепло от границы области гидратообразования [20]. При этом слой гидрата не оказывает сопротивления диффузионному переносу газа от границы между гидратом и газом.

1. Диффузионная схема процесса гидратообразования. Принимается, что поток газа через твердый слой (за исключением газа, накопившегося в образовавшемся однородном гидрате) удовлетворяет закону Фика. При этом, как отмечено выше, коэффициент диффузии сформированного слоя гидрата зависит от наличия примесей в воде и гидратообразующем газе.

Таким образом, полагается, что скорость роста слоя гидрата определяется диффузией газа через этот слой к поверхности его контакта с водой. В этом случае температуру системы газ — гидрат — вода будем считать постоянной. Согласно имеющимся экспериментальным данным такой механизм может реализоваться в том случае, если гидратообразующие составляющие являются “чистыми” (не содержат примесей) и образующийся гидрат имеет малые коэффициенты диффузии и проницаемости.

Как известно, необходимым условием формирования гидрата является термобарическое условие, согласно которому значения давления и температуры должны находиться ниже кривой фазового равновесия системы газ — вода — гидрат [1, 21]. Уравнение кривой равновесия может быть записано в виде функциональной зависимости $T = T_{(s)}(p)$ или $p = p_{(s)}(T)$. Для большинства гидратообразующих сред (в частности, для метана и воды) такая зависимость достаточно точно описывается эмпирической формулой [22]

$$T_{(s)}(p) = T_0 + T_* \ln(p/p_0),$$

где T_0 — равновесная температура при давлении p_0 ; T_* — эмпирический параметр, имеющий размерность температуры и зависящий от вида газа.

Термобарическое условие образования гидрата в системе газ — вода — гидрат может быть записано в виде $T_0 \leq T_{(s)}(p_0)$. Заметим, что данное условие определяет стабильность систем газ — гидрат (отсутствует свободная вода) и вода — гидрат (отсутствует свободный газ).

При теоретическом описании процесса гидратообразования в случае, когда диффундирующей составляющей является газ, движущийся через сформированный слой гидрата, будем считать, что, встречаясь с молекулами воды на границе слоев гидрата и воды, он мгновенно переходит в состав гидрата. Такое допущение является обоснованным, поскольку характерное время образования гидрата, например метана, значительно меньше характерных времен диффузии и фильтрации гидратообразующего газа к поверхности контакта воды и гидрата. Таким образом, рост слоя гидрата будет происходить за счет образования гидрата на границе контакта воды и гидрата с учетом переноса к ней газа через слои воды и гидрата. Аналогично, если диффундирующей составляющей является вода, можно предположить, что молекулы воды, встречаясь с молекулами газа на границе контакта газа и гидрата, мгновенно переходят в состав гидрата.

Рассмотрим процесс образования гидрата в рамках диффузионной схемы в одномерной постановке. Ось x направлена перпендикулярно плоскости контакта в область, занятую водой, ее начало совпадает с границей контакта газа и гидрата (рис. 1). Для данной постановки запишем уравнения диффузии

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{gh}}{\partial t} &= D_h \frac{\partial^2 \rho_{gh}}{\partial x^2}, & 0 < x < x_{(s)}, \\ \frac{\partial \rho_{gw}}{\partial t} &= D_w \frac{\partial^2 \rho_{gw}}{\partial x^2}, & x_{(s)} < x < \infty, \end{aligned} \quad (1.1)$$

где ρ_{gw} , ρ_{gh} — средняя плотность газа, растворенного в воде и гидрате (но не находящегося в составе гидрата) соответственно; D_w , D_h — коэффициенты диффузии газа через слои воды и гидрата; $x_{(s)}$ — координата правой границы слоя гидрата, контактирующей

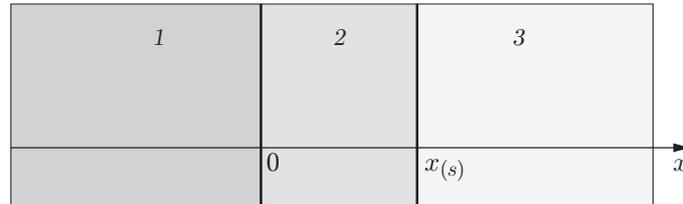


Рис. 1. Система газ — вода — гидрат:

1 — газ, 2 — гидрат, 3 — вода и газ

с водой. Следует отметить, что основная часть газа с постоянной средней плотностью $\rho_g = G\rho_h$ (ρ_h — плотность гидрата; G — массовая доля газа в гидрате) находится в неподвижном слое сформировавшегося гидрата.

Будем полагать, что в начальный момент ($t = 0$) $x(s) = 0$ и $\rho_{gw} = \rho_{gw(0)}$. Примем, что на границе между слоем гидрата и газом ($x = 0$) $\rho_{gh} = \rho_{gh(0)}$, а при $x \rightarrow \infty$ — $\rho_{gw} = \rho_{gw(0)}$.

Плотность газа на границе со слоем гидрата зависит от величины статического давления. Принимая закон Генри, можно записать $\rho_{gh(0)} = \Gamma_h p$ (Γ_h — параметр Генри). В области, где находится газ, выполняется уравнение Клапейрона — Менделеева. Тогда последнее выражение можно представить в виде

$$\rho_{gh(0)} = \gamma \rho_{g0} \quad (\gamma = \Gamma_h R_g T), \quad (1.2)$$

где T — температура; R_g — газовая постоянная.

По аналогии с жидкостями можно считать, что параметр Генри слабо зависит от давления. Поскольку в процессе гидратообразования температура меняется незначительно ($\Delta T \ll T$), безразмерный параметр γ , входящий в (1.2), также слабо зависит от давления.

На правой границе слоя гидрата выполняются условия

$$x = x(s): \quad \rho_{gh} = \rho_{gw} = 0; \quad (1.3)$$

$$-D_h \frac{\partial \rho_{gh}}{\partial x} + D_w \frac{\partial \rho_{gw}}{\partial x} = \rho_h G \dot{x}(s), \quad (1.4)$$

где $\dot{x}(s)$ — скорость движения границы, на которой происходит фазовый переход.

Таким образом, диффузионная задача (1.1)–(1.4) о росте гидратного слоя сводится к известной задаче Стефана [23]. Для того чтобы решить эту задачу, введем автономную переменную $\xi = x/\sqrt{D_h t}$. Тогда распределение концентрации растворенного и диффундирующего в гидрате газа $k_{gh} = \rho_{gh}/(G\rho_h)$ можно найти из соотношения

$$k_{gh} = k_{gh(0)} \frac{\int_{\xi}^{\xi(s)} e^{-\xi^2/4} d\xi}{\int_0^{\xi(s)} e^{-\xi^2/4} d\xi}, \quad 0 < \xi < \xi(s), \quad (1.5)$$

а концентрацию растворенного в воде газа $k_{gw} = \rho_{gw}/(G\rho_h)$ — из формулы

$$k_{gw} = k_{gw(0)} \frac{\int_{\xi(s)}^{\xi} e^{-\xi^2/(4\eta)} d\xi}{\int_{\xi(s)}^{\infty} e^{-\xi^2/(4\eta)} d\xi}, \quad \xi(s) < \xi < \infty,$$

где $\xi(s) = x(s)/\sqrt{D_h t}$; $\eta = D_w/D_h$.

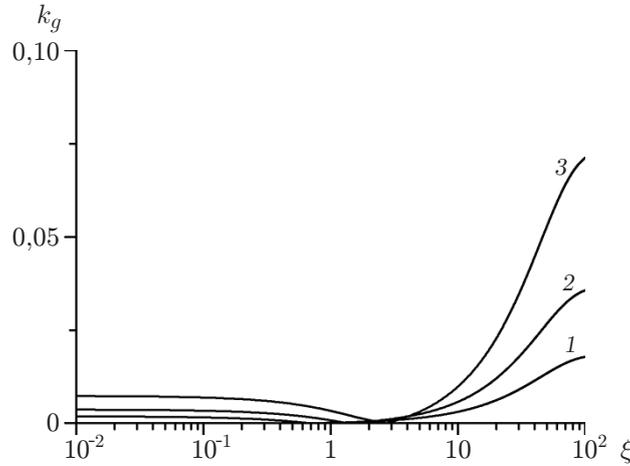


Рис. 2. Распределение концентрации метана при $T_0 = 274$ К и различных значениях статического давления p_0 :

1 — $p_0 = 5$ МПа, 2 — $p_0 = 10$ МПа, 3 — $p_0 = 20$ МПа

Для концентраций газа на границе между слоем гидрата и газом ($x = 0$) и на бесконечности приняты соотношения

$$k_{gh(0)} = \frac{\rho_{gh(0)}}{G\rho_h} = \frac{\gamma\rho_{g0}}{G\rho_h}, \quad k_{gw(0)} = \frac{\rho_{gw(0)}}{G\rho_h}. \quad (1.6)$$

На основе выражения (1.4) можно записать уравнение для нахождения автомодельной координаты $\xi(s)$

$$k_{gh(0)} e^{-\xi(s)^2/4} \left(\int_0^{\xi(s)} e^{-\xi^2/4} d\xi \right)^{-1} + \eta k_{gw(0)} e^{-\xi(s)^2/(4\eta)} \left(\int_{\xi(s)}^{\infty} e^{-\xi^2/(4\eta)} d\xi \right)^{-1} = \frac{\xi(s)}{2}.$$

На рис. 2 представлено распределение концентраций метана при различных значениях статического давления p_0 . Для параметров, определяющих свойства гидрата, газа и воды, приняты значения $\rho_h = 910$ кг/м³, $G = 0,12$, $D_w = 10^{-9}$ м²/с [1, 3, 10]. Значения $\rho_{gw(0)} = 2, 4, 8$ кг/м³ соответствуют концентрации метана в воде при давлении насыщения $p_0 = 5, 10, 20$ МПа и температуре $T_0 = 274$ К [17]. Полагая, что растворимость метана в гидрате по порядку величины равна растворимости метана во льду, а его растворимость во льду на порядок ниже, чем в воде [24], получаем $\rho_{gh(0)} = 0,2; 0,4; 0,8$ кг/м³ при $p_0 = 5, 10, 20$ МПа соответственно (в данной работе параметр Генри принят равным $\Gamma_h = 2 \cdot 10^{-8}$ кг/(Па · м³)).

Значения коэффициента диффузии газа через слой гидрата или льда, приведенные в различных работах, существенно различаются. Например, в работе [25] приведены следующие диапазоны значений коэффициента диффузии метана: в гидрате — $10^{-15} \div 10^{-10}$ м²/с, во льду — $10^{-13} \div 10^{-6}$ м²/с. В работе [15] в результате обработки экспериментальных данных получено значение коэффициента диффузии порядка 10^{-13} м²/с при температуре 274 К. Заметим, что в работе [10] при анализе автомодельных решений получено критическое значение коэффициента диффузии $D_g = 10^{-12}$ м²/с, ниже которого автомодельное решение не существует. Это означает, что при малой диффузионной проницаемости слоя гидрата скорость растворения гидрата в жидкости больше скорости поступления метана к границе области гидратообразования, следовательно, образования гидрата не происхо-

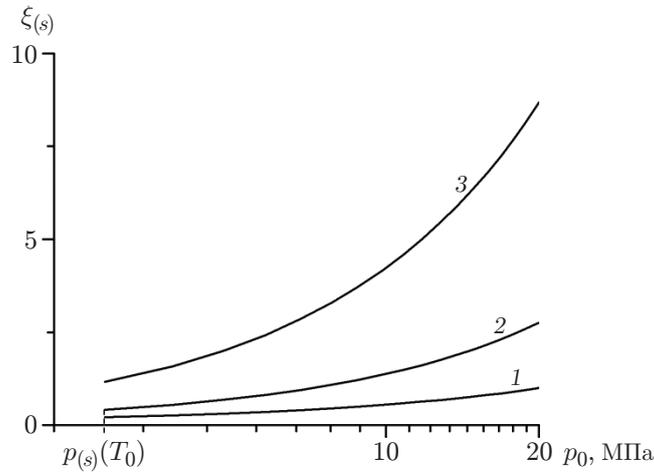


Рис. 3. Зависимость координаты $\xi(s)$ от статического давления p_0 при различных значениях отношения коэффициентов диффузии газа через слои воды и гидрата η :
 1 — $\eta = 10^2$, 2 — $\eta = 10^3$, 3 — $\eta = 10^4$

дит. С учетом сказанного выше в данной работе принято значение коэффициента диффузии $D_h = 10^{-12}$ м²/с.

На рис. 2 видно, что с увеличением статического давления скорость гидратообразования увеличивается. На рис. 3 представлена зависимость автомодельной координаты $\xi(s)$ границы слоя гидрата от статического давления p_0 при различных значениях отношения коэффициентов диффузии газа через слои воды и гидрата η . Анализ рис. 3 показывает, что увеличение толщины слоя гидрата происходит в основном за счет притока газа, растворенного в воде, к границе контакта воды и гидрата.

В случае отсутствия растворенного в воде газа ($\rho_{gw(0)} = 0$, $k_{gw} = 0$) концентрация растворенного в гидрате газа k_{gh} определяется по формуле (1.5). При этом уравнение для определения автомодельной координаты $\xi(s)$ слоя гидрата записывается в виде

$$\xi(s) = 2k_{gh(0)} e^{-\xi(s)^2/4} \int_0^{\xi(s)} e^{-\xi^2/4} d\xi. \quad (1.7)$$

Можно показать, что в расчетах $\xi(s) \ll 1$. Действительно, принимая это условие, получаем

$$e^{-\xi(s)^2/4} \approx 1, \quad \int_0^{\xi(s)} e^{-\xi^2/4} d\xi \approx \xi(s).$$

С учетом этих равенств из (1.7) получаем решение вида

$$\xi(s)^{(D)} = \sqrt{2k_{gh(0)}} = \sqrt{2\rho_{gh(0)}/(G\rho_h)}, \quad (1.8)$$

т. е. $\sqrt{2\rho_{gh(0)}/(G\rho_h)} \ll 1$. В большинстве случаев это условие выполняется.

Используя решение (1.8), выражение для изменения во времени толщины слоя гидрата в случае диффузионной схемы можно записать в виде

$$x_{(s)}^{(D)} = \sqrt{2k_{gh(0)}} \sqrt{D_h t}. \quad (1.9)$$

Отсюда с учетом выражения для $k_{gh(0)}$ из (1.6) получаем

$$x_{(s)}^{(D)} = \sqrt{2\rho_{g0}/(G\rho_h)} \sqrt{Dt}, \quad D = \gamma D_h.$$

Таким образом, диффузионно-пропускная способность слоя гидрата полностью определяется одним эмпирическим параметром D , имеющим размерность коэффициента диффузии.

Если рост гидратного слоя происходит за счет диффузии воды через слой гидрата, то для определения скорости изменения толщины слоя гидрата можно получить решение по формуле (1.9) с учетом растворимости воды в гидрате.

2. Фильтрационная схема процесса гидратообразования. Будем считать слой гидрата пористым проницаемым твердым телом. В данном случае процесс гидратообразования определяется фильтрацией газа через эту пористую среду. При отсутствии растворенного в воде газа ($\rho_{gw(0)} = 0$) система основных уравнений, описывающая процесс фильтрации и включающая закон сохранения масс, закон Дарси и уравнение Клапейрона — Менделеева, в одномерной постановке при постоянной температуре имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} (m\rho_{gh}) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{gh}u_{gh}) = 0; \quad (2.1)$$

$$u_{gh} = -\frac{k}{\mu_g} \frac{\partial p_{gh}}{\partial x}; \quad (2.2)$$

$$p_{gh} = \rho_{gh}R_gT, \quad (2.3)$$

где u_{gh} — скорость фильтрации газа через слой гидрата; μ_g — динамическая вязкость газа; m , k — пористость и проницаемость слоя гидрата.

Из уравнения (2.1) с учетом (2.2), (2.3) следует

$$\frac{\partial p_{gh}}{\partial t} = \frac{k}{m\mu_g} \frac{\partial}{\partial x} \left(p_{gh} \frac{\partial p_{gh}}{\partial x} \right). \quad (2.4)$$

Будем полагать, что давление газа p_{gh} на левой границе слоя гидрата равно статическому давлению p_0 . Так как на правой границе газ при контакте с водой мгновенно переходит в состав гидрата (в рамках принятых предположений), то парциальное давление газа равно нулю:

$$x = 0: \quad p_{gh} = p_0, \quad x = x_{(s)}: \quad p_{gh} = 0. \quad (2.5)$$

Кроме того, из условия сохранения массы газа на правой границе ($x = x_{(s)}$) следует $\rho_{gh}u_{gh} = \rho_h G \dot{x}_{(s)}$. С учетом закона Дарси (2.2) и уравнения состояния газа (2.3) это условие можно привести к виду

$$-\frac{k\rho_{g0}p_{gh}}{\mu_g\rho_h G p_0} \frac{\partial p_{gh}}{\partial x} \Big|_{x=x_{(s)}} = \dot{x}_{(s)}, \quad (2.6)$$

где ρ_{g0} — плотность свободного газа, контактирующего с гидратом при $x = 0$. В данной постановке задачи о переносе газа через слой гидрата предполагается наличие в нем поровых каналов, характерные радиусы a которых значительно больше длины λ свободного пробега молекул газа в каналах (число Кнудсена $\text{Kn} \ll 1$, $\text{Kn} = \lambda/a$, $a \approx \sqrt{k/m}$). Заметим также, что второе условие в (2.5) не противоречит условию (2.6), так как согласно полученному решению $u_{gh} \rightarrow \infty$, следовательно, фильтрационный поток является конечным.

Решение задачи (2.4)–(2.6) можно представить в аналитическом виде. Введем автомодельную переменную $\xi = x/\sqrt{\Theta^{(p)}t}$ и безразмерное давление $P = p_{gh}/p_0$. Тогда, применяя

линеаризацию Лейбензона [26, 27], уравнение (2.4) и граничные условия (2.5), (2.6) можно записать в виде

$$-\frac{\xi}{2} \frac{dP^2}{d\xi} = \frac{d}{d\xi} \left(\frac{dP^2}{d\xi} \right), \quad 0 < \xi < \xi_{(s)}; \quad (2.7)$$

$$P = 1 \quad (\xi = 0), \quad P = 0 \quad (\xi = \xi_{(s)}); \quad (2.8)$$

$$-k_{g0} \frac{dP^2}{d\xi} = \xi_{(s)}, \quad \xi = \xi_{(s)}, \quad (2.9)$$

где $k_{g0} = \rho_{g0}/(\rho_h G)$; $\xi_{(s)} = x_{(s)}/\sqrt{\Theta^{(p)}t}$; $\Theta^{(p)} = kp_0/(m\mu_g)$.

Интегрируя уравнение (2.7) с учетом граничных условий (2.8), получаем

$$P^2 = 1 - \int_0^\xi e^{-\xi^2/4} d\xi / \int_0^{\xi_{(s)}} e^{-\xi^2/4} d\xi d\xi.$$

Из этой формулы с учетом условия (2.9) следует уравнение для нахождения автомодельной координаты правой границы слоя гидрата

$$\xi_{(s)} = k_{g0} e^{-\xi_{(s)}^2/4} / \int_0^{\xi_{(s)}} e^{-\xi^2/4} d\xi.$$

Для корня данного уравнения, который удовлетворяет условию $\xi_{(s)} \ll 1$, получаем приближенное решение

$$\xi_{(s)}^{(F)} = \sqrt{k_{g0}} = \sqrt{\rho_{g0}/(\rho_h G)},$$

справедливое в том случае, если плотность свободного газа ρ_{g0} значительно меньше средней плотности газа в составе гидрата.

Используя полученное решение, выражение для изменения во времени толщины слоя гидрата можно записать в виде

$$x_{(s)}^{(F)} = \sqrt{k_{g0}\Theta^{(p)}t}. \quad (2.10)$$

3. Тепловой режим. В данном случае будем пренебрегать диффузионным сопротивлением слоя гидрата. Тогда увеличение его толщины будет определяться интенсивностью отвода тепла, выделившегося на границе системы гидрат — вода при образовании гидрата. При тепловом режиме наблюдается наибольшая скорость гидратообразования.

Для описания температурных полей при тепловом режиме запишем в одномерной постановке уравнения теплопроводности в газе, слое гидрата и воде

$$\begin{aligned} \rho_g c_g \frac{\partial T_g}{\partial t} &= \lambda_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2}, & -\infty < x < 0, \\ \rho_h c_h \frac{\partial T_h}{\partial t} &= \lambda_h \frac{\partial^2 T_h}{\partial x^2}, & 0 < x < x_{(s)}, \\ \rho_w c_w \frac{\partial T_w}{\partial t} &= \lambda_w \frac{\partial^2 T_w}{\partial x^2}, & x_{(s)} < x < +\infty. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Положим, что в начальный момент времени ($t = 0$) слой гидрата отсутствует ($x_{(s)} = 0$), а температура T_0 постоянна и удовлетворяет условию стабильности гидрата при значении статического давления $p_0 < p_s(T_0)$. Температуры газа и воды вдали от границы контакта будем считать постоянными и равными исходной температуре:

$$T_g = T_0 \quad (x \rightarrow -\infty), \quad T_w = T_0 \quad (x \rightarrow +\infty). \quad (3.2)$$

Примем, что на границе между газом и гидратом ($x = 0$) температуры и тепловые потоки равны:

$$T_g = T_h = T_{gh}, \quad \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial x} = \lambda_h \frac{\partial T_h}{\partial x}. \quad (3.3)$$

На правой границе слоя гидрата ($x = x_{(s)}$) температуры гидрата и воды равны равновесной температуре фазовых переходов при давлении, равном статическому давлению: $T_h = T_w = T_{(s)}(p_0)$. Кроме того, необходимо записать условие баланса тепла на этой границе с учетом количества теплоты, выделяющейся при образовании гидрата:

$$\lambda_h \frac{\partial T_h}{\partial x} - \lambda_w \frac{\partial T_w}{\partial x} = \rho_h L_h \dot{x}_{(s)}. \quad (3.4)$$

Система уравнений (3.1)–(3.4) имеет автомодельное решение

$$\begin{aligned} \theta_g &= \theta_{gh} + \frac{1 - \theta_{gh}}{\sqrt{\pi\eta_g}} \int_{\xi}^0 e^{-\xi^2/(4\eta_g)} d\xi, \quad -\infty < \xi < 0, \\ \theta_h &= \theta_{(s)} + (\theta_{gh} - \theta_{(s)}) \int_{\xi}^{\xi_{(s)}} e^{-\xi^2/4} d\xi / \int_0^{\xi_{(s)}} e^{-\xi^2/4} d\xi, \quad 0 < \xi < \xi_{(s)}, \\ \theta_w &= 1 + (\theta_{(s)} - 1) \int_{\xi}^{+\infty} e^{-\xi^2/(4\eta_w)} d\xi / \int_{\xi_{(s)}}^{+\infty} e^{-\xi^2/(4\eta_w)} d\xi, \quad \xi_{(s)} < \xi < +\infty, \end{aligned} \quad (3.5)$$

где $\theta_i = T_i/T_0$ ($i = g, h, w, gh, (s)$); $\xi = x/\sqrt{\Theta_h^{(T)}t}$; $\xi_{(s)} = x_{(s)}/\sqrt{\Theta_h^{(T)}t}$; $\Theta_j^{(T)} = \lambda_j/(\rho_j c_j)$ ($j = g, h, w$); $\eta_g = \Theta_g^{(T)}/\Theta_h^{(T)}$; $\eta_w = \Theta_w^{(T)}/\Theta_h^{(T)}$.

С учетом граничных условий (3.3), (3.4) можно записать систему трансцендентных уравнений для определения θ_{gh} и $\xi_{(s)}$:

$$\begin{aligned} \theta_{gh} &= \left(\theta_{(s)} \sqrt{\pi\eta_g} + \Lambda_g \int_0^{\xi_{(s)}} e^{-\xi^2/4} d\xi \right) / \left(\sqrt{\pi\eta_g} + \Lambda_g \int_0^{\xi_{(s)}} e^{-\xi^2/4} d\xi \right), \\ (\theta_{(s)} - \theta_{gh}) e^{-\xi_{(s)}^2/4} \left(\int_0^{\xi_{(s)}} e^{-\xi^2/4} d\xi \right)^{-1} + \Lambda_w (\theta_{(s)} - 1) e^{-\xi_{(s)}^2/(4\eta_w)} \left(\int_{\xi_{(s)}}^{+\infty} e^{-\xi^2/(4\eta_w)} d\xi \right)^{-1} &= \frac{\xi_{(s)}}{2} J. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Здесь $\Lambda_g = \lambda_g/\lambda_h$; $\Lambda_w = \lambda_w/\lambda_h$; $J = L_h/(c_h T_0)$.

На основе соотношений (3.5), (3.6) проведены расчеты, при этом для параметров системы газ — вода — гидрат принимались следующие значения: $\rho_w = 1000$ кг/м³, $\rho_h = 910$ кг/м³, $T_0 = 274$ К, $L_h = 5 \cdot 10^5$ Дж/кг, $\lambda_g = 0,03$ Вт/(м·К), $\lambda_h = 0,5$ Вт/(м·К), $\lambda_w = 0,56$ Вт/(м·К), $c_g = 1700$ Дж/(К·кг), $c_h = 2044$ Дж/(К·кг), $c_w = 4200$ Дж/(К·кг).

На рис. 4 представлены распределения температуры при различных значениях статического давления p_0 . Видно, что наличие фазовых переходов приводит к резкому увеличению температуры в области, содержащей газовый гидрат. Кроме того, с увеличением статического давления температура в этой области и толщина слоя гидрата значительно увеличиваются. На рис. 5 представлены зависимости автомодельной координаты границы

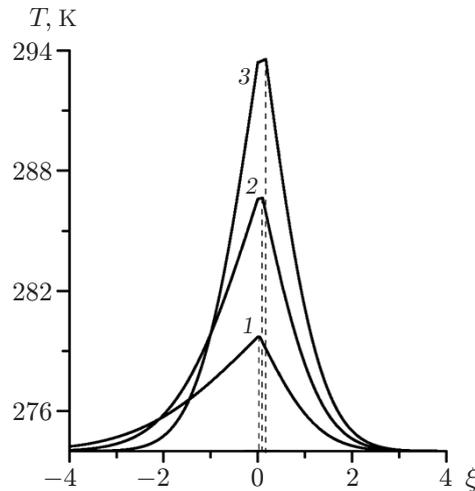


Рис. 4. Распределение температуры по автомодельной координате ξ при различных значениях статического давления p_0 :
 1 — $p_0 = 5$ МПа, 2 — $p_0 = 10$ МПа, 3 — $p_0 = 20$ МПа; штриховые линии — положение границы системы гидрат — вода

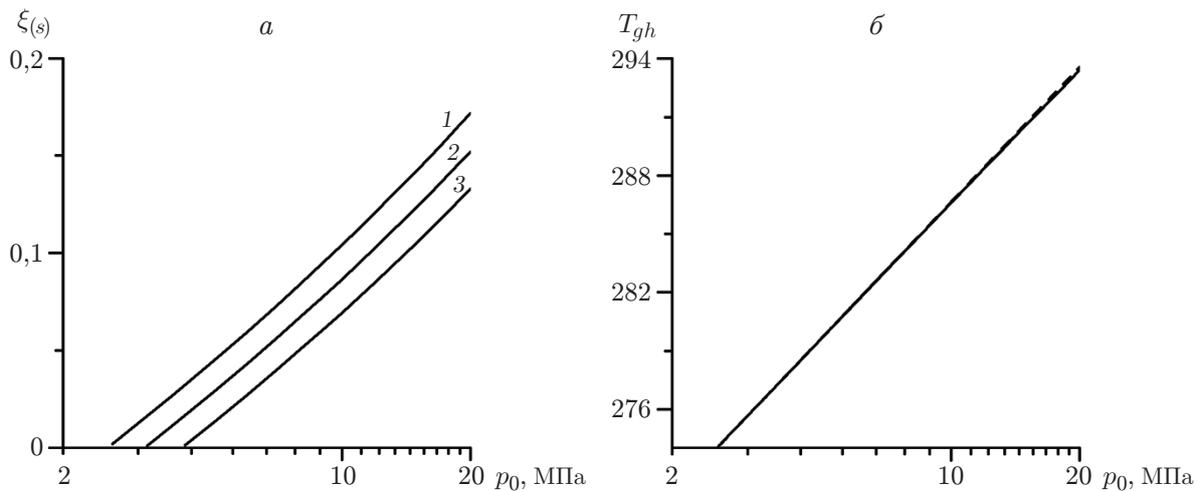


Рис. 5. Зависимость координаты $\xi_{(s)}$ (а) и температуры на границе системы газ — гидрат T_{gh} (б) от статического давления p_0 :
 1 — $T_0 = 274$ К, 2 — $T_0 = 276$ К, 3 — $T_0 = 278$ К; штриховая линия — равновесное значение температуры $T_{(s)}$ при давлении p_0

слоя гидрата $\xi_{(s)}$ и температуры на границе между газом и гидратом T_{gh} от статического давления p_0 . Следует отметить, что температура на левой границе слоя гидрата практически совпадает с равновесной температурой $T_{(s)}(p_0)$.

Пренебрегая тепловым потоком от слоя гидрата к газу, т. е. полагая, что теплопроводность газа $\lambda_g = 0$, из уравнений (3.5) получаем

$$\theta_h = \theta_{(s)}, \quad 0 < \xi < \xi_{(s)},$$

$$\theta_w = 1 + (\theta_{(s)} - 1) \int_{\xi}^{+\infty} e^{-\xi^2/(4\eta w)} d\xi / \int_{\xi_{(s)}}^{+\infty} e^{-\xi^2/(4\eta w)} d\xi, \quad \xi_{(s)} < \xi < +\infty.$$

В этом случае из второго уравнения системы (3.6) следует выражение для нахождения автомодельной координаты границы слоя гидрата

$$\xi_{(s)} = 2\Lambda_w(\theta_{(s)} - 1) e^{-\xi_{(s)}^2/(4\eta_w)} \Big/ \left(J \int_{\xi_{(s)}}^{+\infty} e^{-\xi^2/(4\eta_w)} d\xi \right).$$

Если рассмотреть решения, удовлетворяющие условию $\xi_{(s)} \ll 1$, то из последнего соотношения получим

$$\xi_{(s)}^{(T)} = 2\Lambda_w(\theta_{(s)} - 1) / (J\sqrt{\pi\eta_w}). \quad (3.7)$$

Здесь учтено, что

$$e^{-\xi_{(s)}^2/(4\eta_w)} \approx 1, \quad \int_{\xi_{(s)}}^{\infty} e^{-\xi^2/(4\eta_w)} d\xi \approx \sqrt{\pi\eta_w}.$$

Приближенное решение (3.7) второго уравнения системы (3.6) можно получить, если теплофизические параметры системы, статическое давление и исходная температура удовлетворяют условию

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\lambda_w \rho_w c_w}{\lambda_h \rho_h c_h}} \frac{c_h \Delta T}{L_h} \ll 1, \quad \Delta T = T_{(s)}(p_0) - T_0.$$

Данное условие выполняется в большинстве случаев. Используя полученное решение (3.7), выражение для изменения во времени толщины слоя гидрата для теплового режима можно записать в виде

$$x_{(s)}^{(T)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\lambda_w \Delta T}{\rho_h L_h} \sqrt{\frac{t}{\Theta_w^{(T)}}}. \quad (3.8)$$

Таким образом, получены формулы (1.9), (2.10), (3.8) для расчета толщины слоя гидрата в любой момент времени для рассмотренных предельных режимов гидратообразования при выполнении неравенства $\xi_{(s)} \ll 1$. Из этих соотношений можно получить критические условия для двух режимов роста слоя гидрата.

Очевидно, что решение (3.8), полученное в пренебрежении диффузионным сопротивлением гидрата переносу газа, имеет физический смысл, если выполняется условие $x_{(s)}^{(D)} \gg x_{(s)}^{(T)}$. Отсюда следует критическое условие для коэффициента диффузии D_h и концентрации диффундирующего газа $k_{gh(0)}$

$$\sqrt{k_{gh(0)} D_h} \gg \sqrt{D^{(T)}}, \quad \sqrt{D^{(T)}} = \sqrt{2/\pi} \lambda_w \Delta T / (\rho_h L_h \sqrt{\Theta_w^{(T)}}). \quad (3.9)$$

С учетом (1.9) условие (3.9) можно записать в виде

$$\sqrt{D} \gg \sqrt{D_*}, \quad \sqrt{D_*} = \sqrt{D^{(T)} G \rho_h / (2\rho_{g0})}.$$

Таким образом, если значение \sqrt{D} существенно превышает некоторое критическое значение $\sqrt{D_*}$, то влияние диффузионного сопротивления на рост слоя гидрата несущественно.

Для фильтрационной схемы условие, аналогичное (3.9), имеет вид

$$\sqrt{k_{g0} \Theta^{(p)}} \gg \sqrt{D^{(T)}}.$$

Отсюда с учетом выражения для $\Theta^{(p)}$ получаем критические условия для проницаемости и пористости

$$\sqrt{k/m} \gg \sqrt{(k/m)_*}, \quad \sqrt{(k/m)_*} = \sqrt{D^{(T)} \mu_g \rho_h G / (\rho_{g0} p_0)}. \quad (3.10)$$

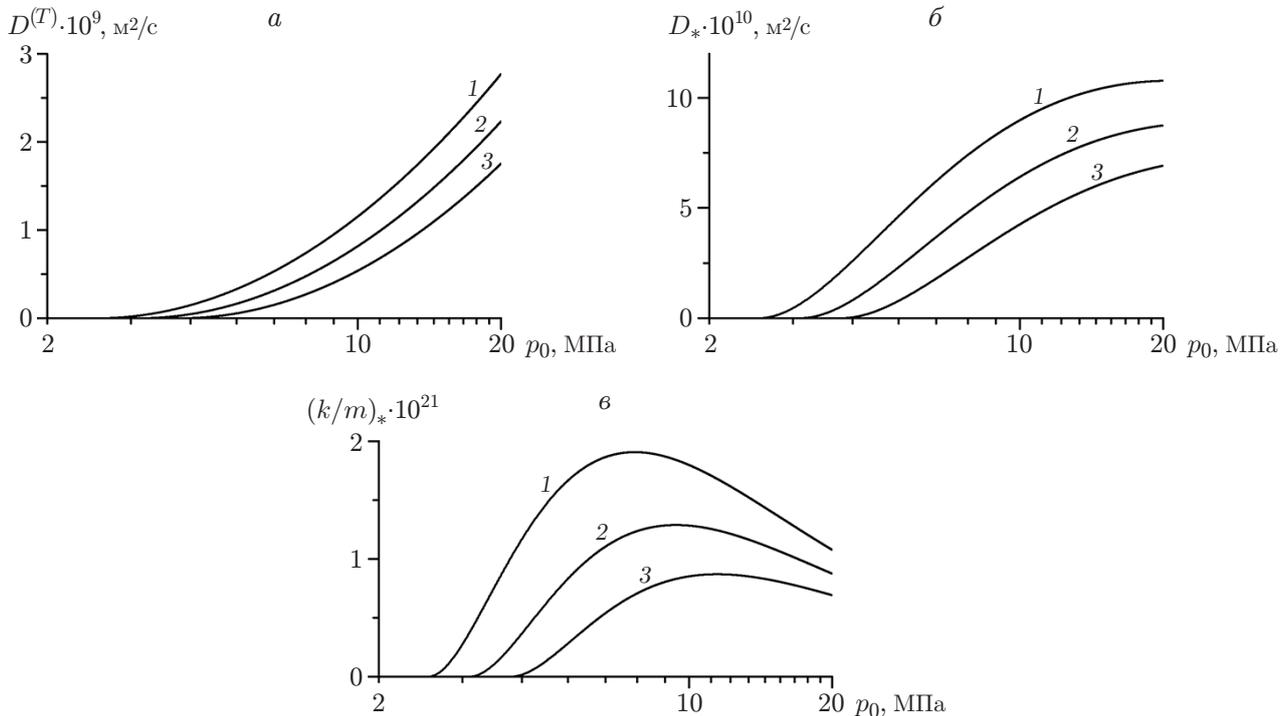


Рис. 6. Зависимости параметров $D^{(T)}$ (а), D_* (б), $(k/m)_*$ (в) от статического давления p_0 при различных значениях начальной температуры T_0 :
 1 — $T_0 = 274$ К, 2 — $T_0 = 276$ К, 3 — $T_0 = 278$ К

На рис. 6 приведены зависимости критических параметров $D^{(T)}$, D_* и $(k/m)_*$ от статического давления p_0 при различных значениях температуры T_0 . Из представленных результатов следует, что условие (3.10) выполняется, если характерный радиус поровых каналов $a \approx \sqrt{k/m}$ удовлетворяет неравенству $a \gg 10^{-10}$ м. Однако данное неравенство выполняется в рамках модели фильтрационного переноса газа в силу неравенства $\text{Kn} \ll 1$.

Заключение. Аналитически решена задача о росте слоя гидрата при контакте гидратообразующего газа и воды для двух предельных режимов. В первом режиме рост слоя гидрата определяется его пропускной способностью. При этом процесс образования гидрата происходит в изотермическом режиме. При большой пропускной способности гидрата, которая зависит от коэффициента диффузии, скорость увеличения толщины слоя гидрата определяется способностью воды и гидрата отводить тепло с поверхности, на которой образуется гидрат. Получены критические условия для приведенных коэффициентов диффузии и проницаемости слоя гидрата, соответствующие этим двум режимам гидратообразования при контакте газа и воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Макогон Ю. Ф.** Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра, 1985.
2. **Кузнецов Ф. А., Истомин В. А., Родионова Т. В.** Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47, № 3. С. 5–18.
3. **Shagapov V. Sh., Musakaev N. G., Khasanov M. K.** Formation of gas hydrates in a porous medium during an injection of cold gas // Intern. J. Heat Mass Transfer. 2015. V. 84. P. 1030–1039.

4. Булейко В. М., Вовчук Г. А., Григорьев Б. А. Экспериментальное исследование термодинамических свойств гидратов углеводородов алканового ряда // Вести газовой науки. 2012. № 3. С. 282–298.
5. Истомин В. А. Газовые гидраты в природных условиях / В. А. Истомин, В. С. Якушев. М.: Недра, 1992.
6. Нестеров А. Н. Применение поверхностно-активных веществ для интенсификации процессов образования гидратов в технологиях транспорта и хранения газа // Современное состояние газогидратных исследований в мире и практические результаты для газовой промышленности: Сб. науч. тр. М.: Издат.-ред. центр Газпром, 2004. С. 66–76.
7. Rehder G., Brewer P. W., Peltzer E. T., et al. Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean // Geophys. Res. Lett. 2002. V. 29, N 15. P. 21-1–21-4.
8. McGinnis D. F., Greinert J., Artemov Y., et al. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. C09007.
9. Шагапов В. Ш., Ялаев А. В., Шепелькевич О. А. Период индукции гидратообразования при контакте газа и воды // Вестн. Тюмен. гос. ун-та. Нефть, газ, энергетика. 2015. Т. 1, № 2. С. 50–58.
10. Гумеров Н. А. Автомодельный рост слоя газового гидрата, разделяющего газ и жидкость // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 1992. № 5. С. 78–85.
11. Гройсман А. Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1985.
12. Ландау Л. Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. М.: Наука, 1976.
13. Kuhs W. F., Staykova D. K., Salamatin A. N. Formation of methane hydrate from polydisperse ice powders // J. Phys. Chem. 2006. V. 110. P. 13283–13295.
14. Falenty A., Genov G., Hansen T. C., et al. Kinetics of CO₂ hydrate formation from water frost at low temperatures: experimental results and theoretical model // J. Phys. Chem. 2011. V. 115. P. 4022–4032.
15. Salamatin A. N., Falenty A., Hansen T. C., et al. Guest migration revealed in CO₂ clathrate hydrates // Energy Fuels. 2015. V. 29, N 9. P. 5681–5691.
16. Макогон Ю. Ф., Хольсти Дж. С. Вискерные кристаллы газогидратов // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47, № 3. С. 43–48.
17. Намиот А. Ю. Растворимость газов в воде. М.: Недра, 1991.
18. Намиот А. Ю., Городецкая Л. Е. Растворимость газов во льду // Докл. АН СССР. 1970. № 3. С. 804–806.
19. Розанов Л. Н. Вакуумная техника. М.: Высш. шк., 1990.
20. Шагапов В. Ш., Чиглинцева А. С., Русинов А. А. О миграции пузырьков в условиях образования гидрата // ПМТФ. 2015. Т. 56, № 2. С. 43–52.
21. Sloan E. D. Natural gas clathrate hydrates. N. Y.: Marcel Dekker, 1998.
22. Бык С. Ш. Газовые гидраты / С. Ш. Бык, Ю. Ф. Макогон, В. И. Фомина. М.: Химия, 1980.
23. Тихонов А. Н. Уравнения математической физики / А. Н. Тихонов, А. А. Самарский. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 2004.
24. Шумский П. А. Основы структурного ледоведения. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
25. Mousis O., Chassefière E., Lasue J., et al. Volatile trapping in martian clathrates // Space Sci. Rev. 2013. V. 174, N 1–4. P. 213–250.
26. Басниев К. С. Подземная гидромеханика / К. С. Басниев, И. Н. Кочина, В. М. Максимов. М.: Недра, 1993.
27. Лейбензон Л. С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. М.: Гостехтеоретиздат, 1947.