

УДК 532.546:536.421

ОБРАЗОВАНИЕ ГАЗОГИДРАТА В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ, ЗАПОЛНЕННОМ ВОДОНАСЫЩЕННОЙ ПОРИСТОЙ СРЕДОЙ

Г. Р. Рафикова

FORMATION OF GAS HYDRATE IN A CLOSED VOLUME FILLED WITH POROUS WATER-SATURATED MEDIA

G. R. Rafikova

Рассмотрена задача об образовании гидрата в замкнутом объеме пористой среды, насыщенной водой и газом. Получена система дифференциальных уравнений для изменения давления, температуры и гидратонасыщенности. Проанализировано влияние приведенного коэффициента диффузии, начальных параметров пористой среды на интенсивность образования гидрата и значение гидратонасыщенности. На основе анализа численных расчетов установлено, что более интенсивное накопление гидрата в объеме реализуется при низких значениях водонасыщенности и высоких значениях давления.

The paper investigates the problem of formation of hydrate in the closed container filled with porous water- and gas-saturated media. The system of the differential equations for change of pressure, temperature and hydrate saturation is received. We have analyzed the impact of the deduced diffusion coefficient, the initial parameters of the porous media on the rate of hydrate formation and hydrate saturation value. Analysis of numerical calculations established that more intensive accumulation of hydrate in the volume is realized at low water saturation and high pressures.

Ключевые слова: образование гидрата, пористая среда, гидратонасыщенность, водонасыщенность.

Keywords: formation of hydrate, porous media, hydrate saturation, water saturation.

Введение

Гидратное состояние является выгодным для консервации и хранения углеводородных газов. Как известно в 1 м³ газогидрата метана содержится около 160 м³ метана. Причем гидрат метана стабилен при температурах $T_0 \leq 10^\circ\text{C}$ и давлениях более 5 МПа. Следовательно, чтобы такую массу газа хранить в виде свободного газа в одном кубическом метре, давление необходимо повышать более чем до 16 МПа. Поэтому представляется привлекательным создавать такие условия хранения газов в подземных резервуарах, чтобы значительная его часть находилась в составе газогидрата (гидрата). При таком способе хранения необходимо создавать термобарические условия, соответствующих области стабильности газовых гидратов. В настоящей работе рассматривается особенности образования газогидрата в пористой среде при различных значениях водонасыщенностей, температур и давлений.

Основные уравнения

Рассмотрим пористую среду, насыщенную водой и газом в исходном состоянии ($t = 0$), которая находится в герметичной и теплоизолированной емкости при однородной температуре T_0 и давлении p_0 . Причем эти термобарические условия соответствуют условиям стабильности гидрата $T_0 < T_s(p_0)$. Тогда при $t > 0$ будет происходить образование гидрата. В силу однородности начальных условий для темпера-

туры и давления, а также герметичности емкости фильтрационное течение газа относительно пористой среды будет отсутствовать. Принятая постановка означает, что за характерное время наполнения емкости до достижения значения давления p_0 , гидратообразованием в пористой среде можно пренебречь. Для этого необходимо, чтобы пористая среда имела достаточно высокую проницаемость, а характерные линейные размеры емкости должны быть небольшими. Отметим, что такая постановка задачи является теоретической основой [5; 6] одного из способов экспериментального изучения кинетики гидратообразования.

Скелет пористой среды, воду и газогидрат будем полагать несжимаемыми, а также неподвижными. Следовательно, для плотностей и скоростей этих фаз имеет место:

$$\begin{aligned} \rho_{sk} &= \rho_w = \rho_h = \text{const}, \\ v_{sk} &= v_w = v_h = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь и в дальнейшем нижние индексы sk , w , h соответствуют параметрам, относящимся к скелету, воде и газогидрату.

Пусть m и S_i ($i = w, h, g$) – соответственно пористость скелета и относительная объемная насыщенность пор водой, гидратом и газом (индекс g соответствует параметрам, относящимся к газу). В рамках вышеперечисленных допущений запишем следующие уравнения сохранения масс:

$$\frac{d(mS_w\rho_w^0)}{dt} = -J_w, \quad \frac{d(mS_h\rho_h^0)}{dt} = J_h, \quad \frac{d(mS_g\rho_g^0)}{dt} = -J_g. \quad (2)$$

Здесь J_w и J_g – интенсивности потребления воды и газа на образование гидрата с интенсивностью J_h в единице объема пористой среды. Газогидрат является клатратным соединением [2; 3], для которого к одной молекуле метана приходится шесть молекул воды. Поэтому массовое содержание метана G в составе гидрата постоянное число ($G \approx 0.12$). В этой связи для J_w , J_g и J_h должны выполняться следующие соотношения

$$J_w = (1-G)J_h, \quad J_g = GJ_h. \quad (3)$$

С учетом этих соотношений из первого и второго условий (2) следует первый интеграл

$$mS_w\rho_w^0 + (1-G)mS_h\rho_h^0 = \text{const} \quad (4)$$

Если для исходного состояния (при $t \leq 0$, например) $S_h = 0$ и $S_w = S_{w0}$, то из (4) следует

$$\rho_w^0(S_w - S_{w0}) + (1-G)\rho_h^0 S_h = 0 \quad (5)$$

На основе кинематического условия

$$S_w + S_h + S_g = 1 \quad (6)$$

с учетом (5) можем получить

$$S_h = \frac{(1-S_{w0}-S_g)}{(1-\rho_h(1-G)/\rho_w)}, \quad S_w = S_{w0} - \frac{\rho_h}{\rho_w}(1-G)S_h. \quad (7)$$

Следовательно, текущие величины гидратонасыщенности S_h и водонасыщенности S_w однозначно определяются значением газонасыщенности S_g .

Полагая, что температура для составляющих совпадает ($T_{sk} = T_w = T_h = T_g = T$) и пренебрегая баротермическим эффектом по сравнению с тепловыми эффектами за счет гидратообразования, запишем уравнение притока тепла как:

$$\rho c \frac{dT}{dt} = J_h l, \quad \rho c = (1-m)\rho_{sk}^0 c_{sk} + m \sum_{j=w,g,h} \rho_j^0 S_j c_j. \quad (8)$$

Здесь c_j ($j = w, g, h$) и ρc – удельная теплоемкость фаз и удельная объемная теплоемкость системы. Слагаемое в правой части (8) выражает тепловой эффект гидратообразования, где l – удельная теплота, отнесенная на единицу массы гидрата, которая выделяется при его образовании.

Для газовой фазы примем уравнение Клайперона-Менделеева

$$p = \rho_g^0 R_g T. \quad (9)$$

Кинетика гидратообразования

Будем полагать, что интенсивность гидратообразования лимитируется диффузией метана через твердую гидратную корку, образующуюся между газом и

жидкостью при их контакте. Для построения аналитических выражений для кинетики гидратообразования рассмотрим следующую предельную схему. Примем, что вода полностью покрывает стенки пористых каналов. Этот случай наиболее приближен к реальности, когда вода смачивает материал скелета.

Пористую среду (скелет) схематично представим как систему цилиндрических каналов радиуса $r = a$. Тогда, согласно рассматриваемой схеме, вода будет находиться в кольцевом слое между $r = a$ и $r = a_{(wh)}$, гидрат в слое между $r = a_{(wh)}$ и $r = a_g$, а газ будет течь в канале радиуса $r = a_g$. В рамках схемы, введенные линейные размеры и относительные фазовые насыщенности будут связаны как

$$S_w = 1 - \left(\frac{a_{(wh)}}{a} \right)^2, \quad S_h = \left(\frac{a_{(wh)}}{a} \right)^2 - \left(\frac{a_g}{a} \right)^2, \quad S_g = \left(\frac{a_g}{a} \right)^2. \quad (10)$$

Таким образом, в соответствии с вышепринятым допущением, скорость образования гидрата лимитируется диффузией метана через образовавшийся гидратный слой между газом и водой. Такой газ со средней плотностью ρ'_g в гидрате будем называть диффундирующим (или подвижным). Газ, находящийся в составе гидрата с массовой концентрацией G будем называть неподвижным. Для процесса переноса подвижного газа через гидратный слой запишем уравнение диффузии

$$\frac{\partial \rho_g^0}{\partial t} = \frac{D_g}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \rho_g^0}{\partial r} \right), \quad (a_{(wh)} < r < a_g). \quad (11)$$

Далее будем использовать квазистационарное решение уравнения (11), полагая что $\partial \rho_g^0 / \partial t = 0$, полученное при следующих граничных условиях

$$\rho_g^0 = \rho_{g(s)}^0, \quad r = a_g; \quad \rho_g^0 = 0, \quad r = a_{(wh)}. \quad (12)$$

Такое решение имеет вид:

$$\rho_g^0 = \rho_{g(s)}^0 \frac{\ln(r/a_{(wh)})}{\ln(a_g/a_{(wh)})}, \quad (a_{(wh)} > r > a_g). \quad (13)$$

здесь $\rho'_{g(s)}$ – концентрация насыщения подвижного газа в составе гидрата.

Отметим, что второе условие из (12) означает мгновенный переход подвижного газа в состав гидрата при достижении границы контакта с водой.

Запишем выражение для потока массы подвижного газа к поверхности контакта между водой и гидратом, отнесенного к единице её площади как

$$j_g = -D_g \left(\frac{\partial \rho_g^0}{\partial r} \right)_{a_{(wh)}}. \quad (14)$$

Подставляя сюда решение (13), получим:

$$j_g = \frac{\rho_{g(s)}^0 D_g}{a_{(wh)} \ln(a_{(wh)}/a_g)}. \quad (15)$$

Чтобы связать поток массы подвижного газа j_g с интенсивностью потребления газа на гидратообразование J_g , необходимо определить полную площадь поверхности контакта в единице объема пористой среды (удельная поверхность контакта) между гидратом и водой. В рамках принятой схемы для этой площади можем записать:

$$S_{(wh)} = 2\pi a_{(wh)} n_{(wh)}, \quad n_{(wh)} = \frac{m(1-S_w)}{\pi(a_{(wh)}^2)}, \quad (16)$$

где $n_{(wh)}$ – число каналов радиусом $a_{(wh)}$ в единице объема пористой среды. Тогда из выражений (16) для удельной поверхности контакта следует

$$S_{(wh)} = \frac{2m(1-S_w)}{a_{(wh)}}. \quad (17)$$

По аналогии с законом Генри примем, что насыщенная концентрация свободного газа в составе гидрата пропорциональна величине давления

$$\rho_{g(s)}^0 = \Gamma p, \quad (18)$$

где Γ – параметр Генри. Тогда для интенсивности J_g потребления газа на образование гидрата в единице объема газа, связанной с j_g как

$J_g = S_{(wh)} j_g$, с учетом (16) получим:

$$J_g = 2m(1-S_w) \frac{\rho_{g(s)}^0 D_g}{a_{(wh)}^2 \ln(a_{(wh)}/a_g)}. \quad (19)$$

Здесь отметим, что $\rho_{g(s)}^0$ и D_g являются неизвестными эмпирическими параметрами. Введем один эмпирический параметр, приведенный коэффициент диффузии для газа, отвечающий за кинетику образования газогидрата в виде

$$D = \frac{D_g \rho_{g(s)}^0}{\rho_g}. \quad (20)$$

Подставляя вместо ρ_g и $\rho_{g(s)}$ выражения, следующие из (9) и (18), из формулы (19) получим

$$D = D_g \Gamma R_g T. \quad (21)$$

Если, по аналогии с жидкостями, коэффициент диффузии D_g и параметр Генри Γ считать достаточно консервативными величинами (слабозависящими от давления p , например), и поскольку отно-

сительное изменение температуры по шкале Кельвина для рассматриваемых процессов слабо меняется ($\Delta T/T \leq 10^{-2}$), то приведенный коэффициент D

можно принять за постоянный эмпирический модельный параметр. Как показывают многочисленные опытные данные [3, 7, 8], интенсивность гидратообразования при контакте воды и метана сильно зависит от состояния воды и газа, в частности от их чистоты. Например, для талой воды, водопроводной воды и воды, полученной при разложении гидрата, темпы гидратообразования будут совершенно разные [1]. Кроме того, содержание небольшой доли примесей других газов в составе метана сильно влияет на процесс гидратообразования при контакте метана и воды [7, 8]. На интенсивность гидратообразования можно также повлиять с помощью внедрения в состав воды различных полимерных добавок [4]. Для рассматриваемых здесь процессов, очевидно, эмпирический параметр D будет зависеть также от особенностей скелета пористой среды.

Тогда выражение (19) с учетом (20) примет вид:

$$J_g = 2m(1-S_w) \frac{\rho_g^0 D}{a_{(wh)}^2 \ln(a_{(wh)}/a_g)}. \quad (22)$$

Таким образом, принятая схема фазовых переходов (гидратообразования) обуславливается еще одним модельным эмпирическим параметром D , имеющим размерность коэффициента диффузии.

Результаты численных расчетов

На основе системы уравнений (1) – (22) были проведены численные расчеты. Для параметров, характеризующих систему пористая среда – газогидрат – газ приняты следующие значения $m = 0,1$,

$$k = 10^{-9} \text{ м}^2, \quad \rho c = 2,5 \cdot 10^6 \text{ Дж/(кг·К)},$$

$$l = 5 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}, \quad \rho_h^0 = 900 \text{ кг/м}^3, \quad G = 0,12,$$

$$\rho_w^0 = 1000 \text{ кг/м}^3, \quad R_g = 520 \text{ Дж/(кг·К)},$$

$$c_g = 1560 \text{ Дж/(кг·К)}, \quad a = 10^{-4} \text{ м}.$$

На рис. 1 линиями 1, 2, 3 представлена динамика гидратонасыщенности при начальных значениях давления $p_0 = 15$ МПа, температуры $T_0 = 273$ К и водонасыщенности $S_{w0} = 0.3$ и различных приведенных коэффициентах диффузии $D = 10^{-10}$, 10^{-12} , 10^{-14} м²/с. Штриховая линия соответствует равновесному значению температуры для текущих значений давления.

Видно, что вследствие потребления газа на образование гидрата в пористой среде происходит снижение давления в резервуаре и повышение температуры. Показано, что уменьшение коэффициента диффузии приводит к снижению скорости гидратообразования.

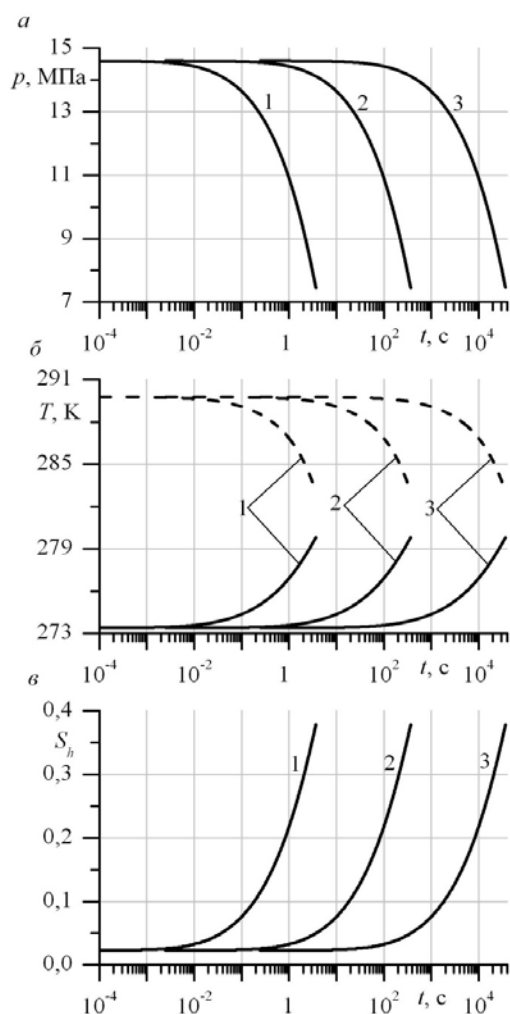


Рис. 1. Зависимости давления p (а), температуры T (б) и гидратонасыщенности S_h (в) от времени t при различных коэффициентах диффузии

На рис. 2 представлена динамика изменения давления, температуры и гидратонасыщенности при следующих начальных значениях давления $p_0 = 10$ МПа и температуры $T_0 = 273$ К. Линии 1 и 2 соответствуют значениям водонасыщенностей $S_{w0} = 0.2$ и 0.5 . Здесь и в дальнейшем для значения коэффициента диффузии принято $D = 10^{-10}$ м²/с.

Показано, что окончанием процесса гидратообразования является либо полный переход воды в состав гидрата (линия 1), либо достижение температуры равновесного значения (линия 2), соответствующего текущему давлению в пористой среде (на графике, точка пересечения сплошной и штриховой линий). Снижение начального значения водонасыщенности приводит к повышению скорости образования гидрата, что объясняется более высокой удельной поверхностью контакта между гидратом и водой.

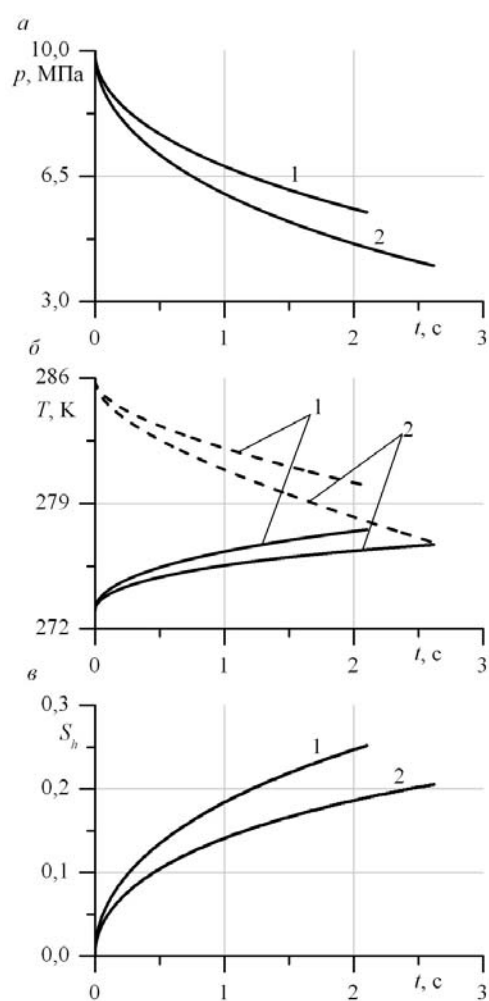


Рис. 2. Зависимости давления p (а), температуры T (б) и гидратонасыщенности S_h (в) от времени t при различных начальных водонасыщенностях S_{w0}

На рис. 3 представлена зависимость гидратонасыщенности от времени при начальных значениях температуры $T_0 = 273$ К и водонасыщенности $S_{w0} = 0.3$. Линии 1 и 2 соответствуют значениям давлений $p_0 = 15$ и 20 МПа. На рисунке показано, что повышение начального давления значительно влияет на скорость гидратообразования.

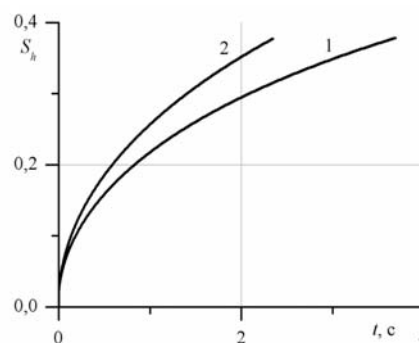


Рис. 3. Динамика гидратонасыщенности S_h при различных начальных давлениях p_0

На рис. 4 приведены зависимости значения относительной гидратонасыщенности S_h после прекращения процесса образования от начального статического давления p_0 (а), температуры T_0 (б) при $S_{w0} = 0.4$ и от водонасыщенностей при $T_0 = 273$ K, $p_0 = 20$ МПа (в). Числа на кривых соответствуют значениям начальных температур (а) и начальных давлений (б).

Видно, что более интенсивное гидратообразование в пористой среде происходит при более высоких давлениях или более сильных перепадах температур ΔT ($\Delta T = T_s(p_0) - T_0$) (рис 4, а, б). Из графиков также следует, что значение начальной относительной водонасыщенности в пористой среде, при которой к концу процесса достигается наибольшая гидратонасыщенность составляет $S_w^{(M)} \approx 0.4$. При этом, в области низких водосодержаний ($S_{w0} < S_w^{(M)}$) происходит полный переход воды в состав гидрата, а в области с высоким водосодержанием ($S_{w0} > S_w^{(M)}$) – достижение температуры равновесного значения и вода не полностью расходуется на гидратообразование (рис 4, в).

Заключение

В работе исследован процесс образования гидрата в замкнутом объеме, заполненном пористой средой, изначально насыщенной водой и газом. Установлено, что процесс гидратообразования прекращается вследствие достижения температуры равновесного значения либо полного перехода воды в гидратное состояние. Показано, что приведенный коэффициент диффузии, начальные значения водонасыщенности и давления оказывают значительное влияние на скорость гидратообразования. Выявлены значения температур, давлений и водонасыщенностей при которых достигается наибольшее значение гидратонасыщенности.

Литература

1. Булейко В. М., Вовчук Г. А., Григорьев Б. А. Экспериментальное исследование термодинамических свойств гидратов углеводородов алканового ряда // Вести газовой науки. 2012. № 3(11). С. 282 – 298.
2. Истомина В. А., Якушев В. С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992.
3. Макогон Ю. Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974.
4. 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. М: ООО ИРЦ Газпром. 2004. С. 66.
5. Смирнов В. Г., Манаков А. Ю., Дырдин В. В., Исмагилов З. Р. Исследования образования и разложения гидратов метана в порых природного угля // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2014. № 3. С. 24 – 28.
6. Шабаров А. Б., Ширшова А. В., Данько М. Ю. Экспериментальное исследование газогидратообразования пропан-бутановой смеси // Вестник Тюменского государственного университета. 2009. № 6. С. 73 – 82.
7. MgGinnis D. F., Greinert J., Artemov Y., Beaubien S. E., Wuest A. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? // Journal of geophysical research. 2006. V. 111. P. 382.
8. Rehder G, Brewer P. W., Peltzer E. T., Friederich G. Ehnaced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean // Geophysical research letters. 2002. № 29. P. 21.

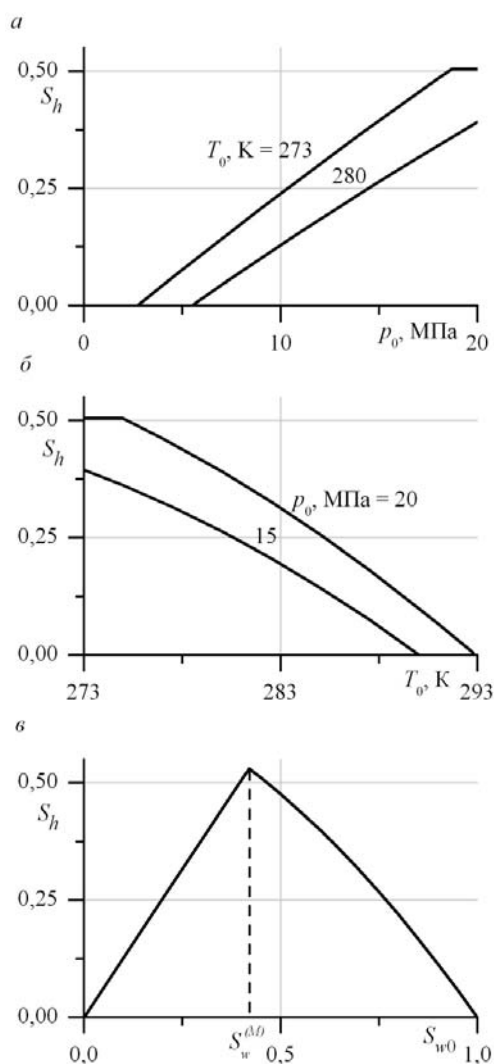


Рис. 4. Влияние начальных значений давлений p_0 (а), температур T_0 (б) и начальных водонасыщенностей S_{w0} (в) на значение гидратонасыщенности S_h после прекращения процесса гидратообразования

Информация об авторе:

Рафикова Гузаль Ринатовна – аспирантка Бирского филиала Башкирского государственного университета, rafikova_guzal@mail.ru.

Guzal R. Rafikova – post-graduate student at Birk Branch of Bashkir State University.

(Научный руководитель: Шагапов Владислав Шайхулаззамович – доктор физико-математических наук, академик АН РБ, заведующий кафедрой высшей и прикладной математики Бирского филиала БашГУ, Shagapov@rambler.ru.

Research advisor: Vladislav S. Shagapov – Doctor of Physics and Mathematics, Academician of the Academy of Sciences of the Republic Bashkortostan, Head of the Department of Higher and Applied Mathematics, Birk Branch of Bashkir State University).

Статья поступила в редколлегию 20.02.2015 г.