УДК 532.529

Разработка газогидратов современными технологиями

*Хабиров В. В.**, *Хабиров С. В.***

*Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта, Москва

**Институт механики УНЦ РАН, Уфа

Аннотация. Предложена схема добычи газа из газогидратов на подводных склонах. Перечислены существующие современные технологии, которые должны быть использованы. Математический аппарат для расчетов описывает фильтрацию многофазных сред в подвижной упругой пористой среде с фазовым переходом.

1. Современные технологии

Запасы углеводородного сырья на континенте уменьшаются. Поэтому приходится добывать его на шельфе и разрабатывать способы его добычи на подводных склонах [1]. Возникает сложная техническая задача: как с глубоководного дна (до 1 км глубины) добыть газ, находящийся там в твердом газогидратном состоянии. Мы предлагаем добывать газогидраты на основе следующих существующих современных технологий:

1) тепловыделяющие элементы (ТВЭЛ), которые изготавливают из отработанного ядерного топлива АЭС;

2) транспортировка жидкой пульпы и сжиженного газа в скважинах и гибких трубопроводах;

3) применение центрифуги для разделения газа, жидкости и примесей из пульпы;

4) устройство по сжижению газа путем прохождения газа под давлением через упругую пористую среду при умеренном переохлаждении;

5) гибкие трубопроводы, выдерживающие давление;

6) плавающая затопленная платформа для накопления сжиженного газа;

7) плавающий причал для танкера;

8) подводная станция из современных прочных материалов;

9) автоматическая система управления (АСУ);

10) микросейсмика для разведки трещин и контроля за разгазированием газогидратного пласта.

Мы исходим из того, что газогидраты образовались из газа, выходящего из трещин на дне под действием давления и переохлаждения. Трещины забиты гидратом, но могут освободиться в процессе добычи. Поэтому процесс разгазирования необходимо контролировать микросейсмикой. Принципиальная схема разработки газогидратов приведена на рис. 1.

2. Упругий скелет пористой среды

Дифференциальные уравнения механики сплошной среды, выражающие законы сохранения массы, импульса и энергии [2], в эйлеровых переменных t, $\vec{x}$ для скелета имеют вид:

$$\rho_t + \vec{v} \cdot \nabla\rho + \rho\nabla \cdot \vec{v} = 0, \tag{1}$$

$$\begin{gathered} \vec{v}_t + (\vec{v} \cdot \nabla)\vec{v} = \rho^{-1}\mathrm{div}\Sigma, \\ \rho(e_t + \vec{v} \cdot \nabla e) = \Sigma : D + \nabla \cdot (\text{æ}\nabla T) + \rho r, \end{gathered} \tag{2}$$

где $\rho = \bar{\rho}(1 - m)$ — фиктивная плотность; $\bar{\rho}$ — плотность; m — пористость; æ — коэффициента теплопроводности; $D = \frac{1}{2}\times$ $\times \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^T\right)$ — тензор скоростей деформаций; $\vec{v}$ — скорость; Σ — тензор напряжений; e — удельная внутренняя энергия; r — источники тепла; $\Sigma : D = \mathrm{tr}(\Sigma D)$.

Лагранжевы переменные t, $\vec{\xi}$ вводятся как решение задачи

$$\vec{x}_t = \vec{v}(t, \vec{x}), \quad \vec{x}_{|t=0} = \vec{\xi}.$$

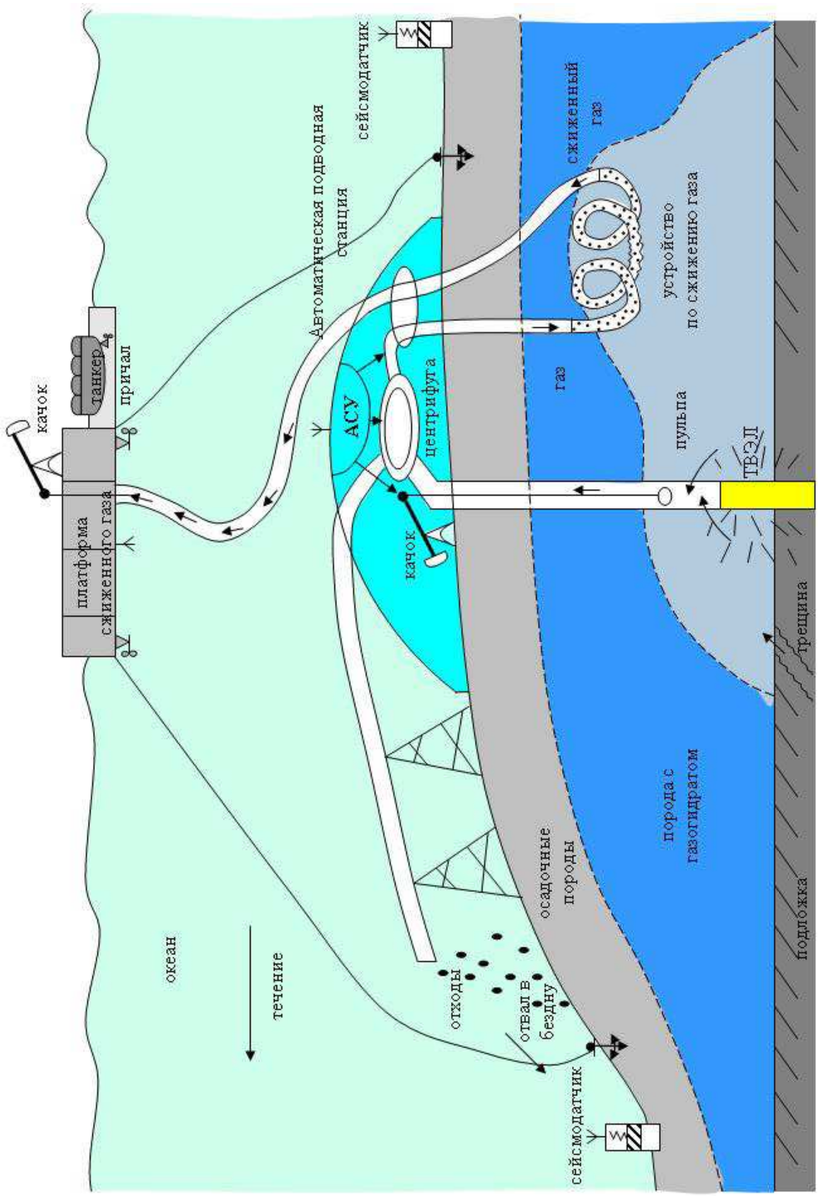
сейсмодатчик
Автоматическая подводная станция
сжиженный газ
устройство по сжижению газа
качок
танкер
причал
АСУ
центрифуга
газ
пульпа
ТВЭЛ
платформа сжиженного газа
качок
трещина
порода с газогидратом
осадочные породы
подложка
океан
течение
отходы
отвал в бездну
сейсмодатчик

Рис. 1

В теории упругости рассматривают перемещения $\vec{u} = \vec{x} - \vec{\xi}$, которые удовлетворяют уравнению

$$\vec{u}_t = \left(I - \frac{\partial u}{\partial x}\right)\vec{v}, \quad \vec{u}_{|t=0} = 0. \tag{3}$$

Градиент деформаций $\dfrac{\partial u}{\partial x} = I - F^{-1}$, где $F = \dfrac{\partial x}{\partial \xi}$, считается малым. Он определяет тензор Альманси $\varepsilon = \dfrac{1}{2}\left(I - F^{T-1}F^{-1}\right) \cong$ $\cong \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial u}{\partial x} + \left(\dfrac{\partial u}{\partial x}\right)^T\right)$.

Уравнение состояния задают через свободную энергию $\mathcal{F} =$ $= e - TS = \mathcal{F}(T, \varepsilon)$, где T — температура; S — энтропия.

Термодинамическое тождество для изменения количества тепла $\delta Q = TdS = de - \bar{\rho}^{-1}\Sigma^S : d\varepsilon$, записанное через свободную энергию

$$d\mathcal{F} + SdT = \bar{\rho}^{-1}\Sigma^S : d\varepsilon,$$

определяет энтропию $S = -\mathcal{F}_T$, тензор напряжения в скелете $\Sigma^S = \bar{\rho}\mathcal{F}_\varepsilon$, внутреннюю энергию $e = \mathcal{F} - T\mathcal{F}_T$. Справедлив закон Дюамеля–Неймана линейной термоупругости при малых

$$T - T_H, \quad \frac{\partial u}{\partial x} : \Sigma^S = \left(-\gamma(T - T_H) + \lambda\nabla\cdot\vec{u}\right) I + 2\mu\varepsilon, \tag{4}$$

где $\bar{\gamma} = \bar{\rho}^{-1}\gamma$, $\bar{\lambda} = \bar{\rho}^{-1}\lambda$, $\bar{\mu} = \bar{\rho}^{-1}\mu$ — постоянные коэффициенты.

Коэффициент теплоемкости при постоянном градиенте деформации определяется так $\delta Q = c_\varepsilon dT$ и равен $c_\varepsilon = e_T = -T\mathcal{F}_{TT}$. Вычисляя дифференциал внутренней энергии

$$\begin{gathered} de = -T\mathcal{F}_{TT}dT + (\mathcal{F}_\varepsilon - T\mathcal{F}_{\varepsilon T}) : d\varepsilon = \\ = c_\varepsilon dT + \left[(\bar{\gamma}T_H + \bar{\lambda}\nabla\cdot\vec{u})I + 2\bar{\mu}\varepsilon\right] : d\varepsilon, \end{gathered}$$

перепишем уравнение энергии для температуры

$$\begin{gathered} c_\varepsilon(T_t + \vec{v}\cdot\nabla T) + (\bar{\gamma}T_0 + \bar{\lambda}\nabla\cdot\vec{u})(\nabla\cdot\vec{u}_t + \vec{v}\cdot\nabla(\nabla\cdot\vec{u})) + \\ +2\bar{\mu}\varepsilon : D = \bar{\rho}^{-1}(\Sigma : D + \nabla\cdot(æ\nabla T)) + r. \end{gathered} \tag{5}$$

Тензор напряжений складывается из тензора напряжений скелета Σ^S и давления фильтрующихся фаз Σ^f : $\Sigma = (1-m)\Sigma^S + m\Sigma^f$.

Выведем связь между пористостью и тензором Альманси. Пусть V — выделенный объем, V_{nop} — объем пор в выделенном объеме, тогда

$$V_{nop} = \int\limits_{w(t)} dw = \int\limits_{w(0)} |F| dw_0, \quad m = \frac{dV_{nop}}{dV} \cong |F| m_0.$$

Из определения тензора Альманси вычислим определитель $|I - 2\varepsilon| = |F|^{-2}$, т.е. $|F| = \sqrt{|I - 2\varepsilon|}$. Тогда пористость вычисляется по формуле

$$m = m_0 \sqrt{\left| I - \frac{\partial u}{\partial x} - \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^T \right|} \cong m_0 \left(1 - \frac{1}{2} \nabla \cdot \vec{u}\right), \tag{6}$$

где m_0 — пористость покоящейся среды.

Многофазная фильтрация [3]. В упругом скелете фильтруется n фаз; s_i — насыщенность i-ой фазы (для пор, занятых фазой); $\vec{u}_i$ — скорость фильтрации i-ой фазы; p_i — давление фазы. Здесь $n = 3$, s_1 — газ, s_2 — вода, s_3 — смесь газогидрата и осадочных пород. Выполняется соотношение

$$\sum_{i=1}^{3} s_i = 1. \tag{7}$$

Между фазами есть капиллярное давление $(i < j)$

$$p_i - p_j = p_{cij} = \sigma_{ij} \sqrt{\frac{m}{k}} \cos\theta_{ij} J(s_i, s_j), \tag{8}$$

где σ_{ij} — коэффициент поверхностного натяжения; θ_{ij} — угол смачивания; $J(s_i, s_j)$ — функция Леверетта; k — проницаемость. Таким образом, есть только одно независимое давление.

Закон фильтрации имеет вид

$$\vec{u}_i = -\frac{k}{\mu_i} f_i(\vec{s}) \nabla p_i, \qquad (9)$$

где μ_i — вязкость; $f_i(\vec{s})$ — относительная проницаемость; $\vec{s} = (s_1, s_2, s_3)$ — вектор насыщенностей.

Законы сохранения масс задаются уравнениями

$$(m\rho_i s_i)_t + \nabla \cdot (\rho_i \vec{u}_i) = \sum_{k=1}^{N} Q_{ki} \delta(x - x_k), \qquad (10)$$

где правая часть задает источники и стоки (скважины); $Q_{ki}(t)$ — интенсивности стоков.

Уравнения состояния фаз записывают в виде

$$\rho_i = R_i(p_i, T_i), \qquad (11)$$

для жидкостей ρ_i — постоянны.

При движении фаз возможен скачок насыщенностей, поэтому из законов сохранения надо вывести уравнения сильного разрыва без учета функции Леверетта ($J = 0$). С учетом функции Леверетта возможны решения со слабым разрывом.

Уравнения сохранения энергии фаз имеют вид

$$mc_i s_i T_{it} = \nabla \cdot (m\lambda_i s_i \nabla T_i) - c_i \vec{u}_i \cdot \nabla T_i - c_i \vec{u}_i \cdot \varepsilon_i \nabla p_i, \qquad (12)$$

где c_i — коэффициент теплоемкости фазы; λ_i — коэффициент теплопроводности фазы; ε_i — коэффициент дросселирования.

Можно добавить концентрацию малого по объему вещества в i-ую фазу:

$$c_{it} + \vec{u}_i \cdot \nabla \vec{c}_i = d_i \nabla \vec{c}_i, \qquad (13)$$

где d_i — коэффициент диффузии.

Все введенные коэффициенты i-ой фазы есть функции температуры T_i и концентрации c_i и должны определяться опытами.

Давление фильтрующихся фаз определяются по среднему давлению фаз

$$\Sigma^f = -\left(\sum_{i=1}^{3} s_i p_i\right) I. \tag{14}$$

Уравнения (1)–(14) задают замкнутую систему вполне определенную для функций $\bar{\rho}$, $\vec{v}$, $\vec{u}$, T, p_i, s_i, T_i, $\vec{u}_i$.

3. Фазовый переход

Граница Г между пульпой и твердым газогидратом определяется фазовой диаграммой газогидрата:

$$T_0 = T_*(p_0), \quad 3p_0 = \mathrm{tr}\Sigma_0. \tag{15}$$

Термодинамика разложения газогидратов изучена недостаточно для больших давлений, когда возможны фазовые переходы кристаллов. В условиях подводных склонов фазовая кривая углевододоров изучена хорошо [1].

Фазовый переход — это поверхность сильного разрыва.

Пусть движение твердой упругой фазы газогидрата удовлетворяет уравнениям в эйлеровых координатах:

$$\begin{gathered}
\rho_{0t} + \vec{v}_0 \cdot \nabla \rho_0 + \rho_0 \nabla \cdot \vec{v}_0 = 0, \quad \vec{u}_{0t} = \left(I + \frac{\partial u_0}{\partial x}\right)\vec{v}_0, \\
\rho_0(\vec{v}_{0t} + (\vec{v}_0 \cdot \nabla)\vec{v}_0) = \mathrm{div}\Sigma_0, \\
\rho_0(e_{0t} + \vec{v}_0 \cdot \nabla e_0) = \Sigma_0 : D_0 + \nabla \cdot (æ \nabla T_0),
\end{gathered} \tag{16}$$

где $e_0 = \mathcal{F}_0 - T_0 \mathcal{F}_{T_0}$, $\mathcal{F} = \mathcal{F}_0(T_0, \varepsilon_0)$ — уравнения состояния; $\Sigma_0 = \rho_0 \mathcal{F}_{0\varepsilon_0} = (-\gamma_0(T_0 - T_H) + \lambda_0 \nabla \cdot \vec{u}_0)I + 2\mu_0 \varepsilon_0$, $\varepsilon_0 = \dfrac{1}{2}\times$ $\times \left(\dfrac{\partial u_0}{\partial x} + \left(\dfrac{\partial u_0}{\partial x}\right)^T\right)$.

Из сохранения массы, импульса и энергии на фазовой границе Г $h(t, \vec{x}) = 0$ следуют соотношения [4]:

$$\rho_0(v_{0n} - D_n) = (1 - m)\bar{\rho}(v_n - D_n) + \sum_{i=1}^{3} m s_i \rho_i (u_{in} - D_n), \tag{17}$$

$$\Sigma_0\vec{n} - (1-m)\Sigma^S\vec{n} - m\Sigma^f\vec{n} = 2\sigma H\vec{n} + \nabla_\Gamma\sigma, \tag{18}$$

$$æ_0\frac{\partial T_0}{\partial n} - æ\frac{\partial T}{\partial n} = T\sigma'(T)\nabla_\Gamma \cdot \vec{v} + T\sigma''(T)\frac{dT}{dt}, \tag{19}$$

где $\vec{n} = \dfrac{\nabla h}{|\nabla h|}$ — нормаль к поверхности Γ в сторону пульпы; $v_n = \vec{v}\cdot\vec{n}$, $\dfrac{\partial T}{\partial n} = \vec{n}\cdot\nabla T$, $\nabla_\Gamma = \nabla - \vec{n}(\vec{n}\cdot\nabla)$ — поверхностный градиент; $D_n = -\dfrac{h_t}{\vec{n}\cdot\nabla h}$ — скорость поверхности Γ в направлении нормали; H — средняя кривизна поверхности Γ; $\sigma(T)$ — коэффициент поверхностного натяжения играет роль свободной энергии на поверхности $\sigma = e - Ts$. При этом термодинамическое тождество на поверхности имеет вид $d\sigma = -SdT$, а $-T\sigma''(T) = \dfrac{de}{dT} = c_\Gamma \geq 0$ — удельная теплоемкость поверхности раздела.

Условия непрерывности на фазовой поверхности таковы:

$$\vec{u}_0 = \vec{u}, \quad \vec{v}_0 = \vec{v} = \vec{u}_i, \quad T_0 = T = T_i, \tag{20}$$

$$\begin{gathered} e_0 - T_0S_0 + \Sigma_0 : \varepsilon_0 = (1-m)(e - TS + \Sigma^S : \varepsilon) + \\ m\sum_{i=1}^{3} s_i(e_i - T_iS_i + p_i\rho_i^{-1}), \end{gathered} \tag{21}$$

где равенство (21) означает непрерывность химического потенциала [5], который равен термодинамическому потенциалу, деленному на число молей. Уравнение (21) определяет фазовую диаграмму (15) и потому эти условия взаимозаменяемы.

Обычно поверхностное натяжение аппроксимируют линейной зависимостью

$$\sigma = \sigma_0 - æ(T - T_H),$$

где σ_0, T_H — положительные постоянные; $æ$ — температурный коэффициент поверхностного натяжения. Уравнение (18) служит для определения движения поверхности фазового перехода (свободная поверхность).

Разрешимость задачи со свободной границей (15)–(21) — сложнейшая задача. Для одномерных теплопроводных задач

Стефана она имеет решение [6]. Приведенная здесь задача должна решаться численным путем.

Постановка начальных и краевых условий стандартна и затруднений не вызывает.

Авторы благодарят Е. А. Налобину за работу по оформлению статьи.

Список литературы

[1] Российский химический журнал. 2003. Т. 47, № 3 (статьи о газогидратах).

[2] Хабиров С. В. Теория поля. Уравнения механики сплошной среды. Уфа: УГАТУ, 1994. 42 с.

[3] Баренблатт Г. И., Ентов В. М., Рыжик В. М. Теория нестационарной фильтрации жидкости и газа. М.: Недра, 1972. 288 с.

[4] Андреев В. К., Гапоненко Г. А., Гончарова О. Н., Пухлачев В. В. Современные математические модели конвекции.М.: Физматлит, 2008. 368 с.

[5] Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статическая физика и кинетика. Новосибирск: НГУ, 2001. 608 с.

[6] Мейрманов А. М. Задача Стефана. Новосибирск: Наука, 1986. 239 с.