

Математическое моделирование нагнетания гидратообразующего газа в снежный массив, насыщенный тем же газом¹

Шагапов В.Ш.^{*,**}, Чиглинцева А.С.^{*,***}, Белова С.В.^{***}

* Институт механики и машиностроения КазНЦ РАН, Казань

** Институт механики им. Р.Р. Мавлютова УНЦ РАН, Уфа

*** Бирский филиал Башкирского государственного университета, Бирск

Рассмотрена задача об образовании газогидрата при нагнетании холодного газа в снежный массив, в исходном состоянии насыщенный тем же газом. В работе принята некоторая предельная схема, согласно которой интенсивность гидратообразования лимитируется диффузией газа через гидратный слой, образующийся между фазами газа и льда, к границе контакта лед–гидрат и определяется введением только одного параметра — приведенного коэффициента диффузии. Представлены распределения давления, температуры, гидратонасыщенности и снегонасыщенности в различные моменты времени. Проведен анализ влияния давления нагнетаемого газа и проницаемости снежного массива на интенсивность гидратообразования.

Ключевые слова: холодный газ, снег, система «газ+снег», нагнетание, снегонасыщенность, фильтрация, диффузия газа

1. Введение

В последнее время наиболее актуальной становится технология подземного хранения газа. Известно, что на дне Мирового океана и в недрах Земли содержатся достаточно большие объемы газа в составе природных гидратов, запасы которых оцениваются до $2 \cdot 10^{16}$ м³ [1]. Так, в естественных условиях, например, в подземных залежах, возможно создавать газогидратные хранилища, в которых будет законсервирован газ. Таким образом, газ в газогидратных хранилищах будет занимать гораздо меньше объема, поскольку в 1 м³ газогидрата содержится до 100 кг метана, причем при нормальных условиях данная масса газа будет занимать 150 м³. В связи с этим огромный интерес представляет изучение процесса гидратообразования в так называемых льдопородных резервуарах, пред-

ставляющих собой газовые хранилища, находящиеся в многолетнемерзлых породах. Существование гидратов в породах криолитозоны подтверждается в исследованиях [2]. Технология подземной консервации газа в условиях стабильности газогидрата обеспечит высокий уровень безопасности хранения и транспортировки газа, не требуя при этом больших экономических затрат [1, 3–6].

Известно, что интенсивность роста гидратной пленки при контакте газа и льда, а также газа и воды в условиях стабильности гидрата, зависит от качества и состава льда и газа, а также наличия различных солей, примесных частиц и капиллярных добавок [7]. В работе [8] была рассмотрена диффузионная теория образования пористого газового гидрата из ледяного порошка.

В экспериментальных работах [9–12] отмечается, что процесс образования гидрата метана и диоксида углерода из полидисперсного порошка ледяных сферических частиц и газа, в условиях отрицательных температур и давления 6 МПа, происходит в две стадии. Первая стадия сопровождается формированием гидратных пятен на поверхности ледяных сферических частиц. На второй стадии проис-

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-11-20022).

ходит рост и последующее увеличение гидратного слоя, определяющееся диффузией газа сквозь гидратную оболочку к ледяному ядру.

В работах [2, 9–12] экспериментально установлено и теоретически доказано, что основным механизмом образования гидрата при отрицательной температуре является диффузия газа через образующийся гидратный слой к границе контакта лед–гидрат. Следует отметить, что большинство из рассмотренных моделей имеют достаточно много эмпирических параметров [7, 8, 13], отвечающих за кинетику образования гидрата, значения которых неизвестны и требуют определения.

Математическое моделирование образования гидрата в пористых пластах при нагнетании газа рассматривается в работах [14–17]. В частности, в работе [14] построена модель гидратообразования с использованием диффузионной кинетики. В ряде работ [15–17] проведено численное исследование образования газогидрата в равновесном режиме с учетом фазовых переходов.

В связи с этим значительный интерес представляют исследования, касающиеся как описания кинетики и установления механизмов процесса образования гидрата, так и создания различных технологий, связанных с консервацией газа в гидратное состояние, которое является выгодным и более безопасным.

Целью данной работы является математическое моделирование процесса нагнетания холодного гидратообразующего газа в снежный массив, насыщенный газом.

2. Постановка задачи и основные уравнения

Рассмотрим процесс инъекции холодного газа ($T_g < 0$ °C) в снежный массив, в исходном состоянии насыщенный газом, где T_g — температура холодного газа. В момент времени $t = 0$ температура T_0 и давление p_0 удовлетворяют условиям фазового равновесия системы «газ+снег+гидрат» $T_0 = T_s(p_0)$, где $T_s(p)$ — равновесная температура гидратообразования от текущего значения давления фазовых переходов. Причем T_0 находится ниже точки плавления льда $T_0 < 0$ °C ($T_0 < T^{(0)}$, $T^{(0)} = 0$ °C). В некоторый момент времени ($t \geq 0$) через левую границу пласта происходит нагнетание газа при температуре T_e и давлении p_e , соответствующих термобарическим условиям образования гидрата.

В качестве зависимости равновесной температуры $T_s(p)$ гидратообразования от текущего значе-

ния давления примем выражение [18]

$$T_s(p) = T_{(s_0)} + T_* \ln \left(\frac{p}{p_{(s_0)}} \right), \quad (1)$$

где $T_{(s_0)}$, $p_{(s_0)}$ — соответственно равновесные значения температуры и давления системы «газ+снег+гидрат»; T_* — эмпирический параметр, зависящий как от вида газогидрата, так и от рассматриваемых диапазонов температур и давлений.

Пусть ρ_j^0 , S_j ($j = i, g, h$) — соответственно истинные плотности и относительная объемная насыщенность фаз. Здесь и в дальнейшем нижние индексы $j = i, g, h$ соответствуют параметрам, относящимся к снегу, газу и гидрату. Уравнения сохранения масс для снега, газа и гидрата для плоского и одномерного течения запишем в виде [19]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_i^0 S_i) &= -J_i, \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho_g^0 S_g) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_g^0 S_g v_g) &= -J_g, \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho_h^0 S_h) &= J_h. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь J_i , J_g — интенсивности потребления снега и газа, идущие на гидратообразование с интенсивностью J_h в единице объема среды; v_g — скорость газа.

Поскольку газогидрат является клатратным соединением, с массовым содержанием газа G , то для J_i , J_g и J_h должны выполняться следующие соотношения:

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

Полагая, что температуры для составляющих фаз совпадают ($T_g = T_h = T_i = T$) и пренебрегая баротермическим эффектом по сравнению с тепловыми эффектами за счет процесса гидратообразования, запишем уравнение энергии

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g S_g c_g v_g \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + J_h l_h, \quad (4)$$

$$\rho c = \rho_i S_i c_i + \rho_h S_h c_h + \rho_g S_g c_g, \quad \lambda = S_i \lambda_i + S_h \lambda_h + S_g \lambda_g.$$

Здесь c_j , λ_j ($j = i, g, h$) — соответственно удельная теплоемкость и теплопроводность фаз; ρc и λ — удельная объемная теплоемкость и теплопроводность системы «газ+снег+гидрат» соответственно. Второе слагаемое в правой части (4) выражает тепловой эффект, связанный с образованием гидрата, где l_h — удельная теплота образования гидрата из снега, отнесенная на единицу его массы.

Снег и гидрат будем считать несжимаемыми, а газ — калорически совершенным

$$\rho_i^0, \rho_h^0 = \text{const}, \quad p = \rho_g^0 R_g T.$$

Процесс фильтрации газа описывается законом Дарси

$$S_g v_g = -\frac{k_g}{\mu_g} \frac{\partial p}{\partial x},$$

где μ_g и k_g — динамическая вязкость и коэффициент проницаемости газа.

С учетом соотношения (3) из первого и третьего уравнений системы (2) следует интеграл

$$S_i \rho_i^0 + (1 - G) S_h \rho_h^0 = \text{const}. \quad (5)$$

Если для исходного состояния ($t \leq 0$) принять $S_h = 0$ и $S_i = S_{i0}$, то из (5) следует

$$S_h = \frac{\rho_i^0}{\rho_h^0 (1 - G)} (S_{i0} - S_i). \quad (6)$$

На основе кинематического условия

$$S_i + S_h + S_g = 1$$

из выражения (6) можем получить

$$S_h = \frac{1 - S_{i0} - S_g}{1 - \frac{\rho_h^0 (1 - G)}{\rho_i^0}}, \quad S_i = S_{i0} - \frac{\rho_h^0}{\rho_i^0} (1 - G) S_h.$$

Таким образом, текущие величины гидратонасыщенности S_h и снегонасыщенности S_i однозначно определяются текущим значением газонасыщенности S_g .

3. Диффузионная кинетика гидратообразования

Будем полагать, что снежная масса представляет собой сферические кристаллики льда с начальным радиусом a_{i0} . Примем некоторую предельную схему, согласно которой интенсивность гидратообразования лимитируется диффузией газа через твердую гидратную корку, образующуюся между газом и льдом при их контакте.

Рассмотрим одиночную гидратно-ледяную сферическую частицу с внешним радиусом a и ледяным ядром радиуса a_h , меняющимся за счет процесса гидратообразования из газа и снега.

Текущее значение радиуса ледяного ядра гидратной частицы a_h зависит от текущего значения снегонасыщенности и может быть записано в виде:

$$a_h = a_{i0} \sqrt[3]{S_i/S_{i0}}.$$

Поскольку скорость образования гидрата лимитируется диффузией газа через образовавшийся гидратный слой между газом и снегом, то такой газ со средней плотностью ρ'_g в гидрате будем называть диффундирующим газом. Запишем уравнение диффузии [14]:

$$\frac{\partial \rho'_g}{\partial t} = \frac{D_g}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \rho'_g}{\partial r} \right) \quad (a_h < r < a), \quad (7)$$

где D_g — коэффициент диффузии газа.

Далее будем использовать квазистационарное решение уравнения (7), полагая, что $\partial \rho_g / \partial t = 0$, при следующих граничных условиях:

$$\rho'_g = \rho_{g(s)}, \quad r = a; \quad \rho'_g = 0, \quad r = a_h.$$

Такое решение имеет вид:

$$\rho'_g = \frac{\rho_{g(s)} (r - a_h)}{r \left(1 - \frac{a_h}{a} \right)}, \quad (8)$$

где $\rho_{g(s)}$ — концентрация насыщения подвижного газа в составе гидрата.

Выражение для потока массы газа к поверхности контакта между льдом и гидратом, отнесенного на единицу площади ледяного сферического шарика, запишем в виде [19]:

$$j_g = -D_g \left(\frac{\partial \rho'_g}{\partial r} \right)_{a_h}. \quad (9)$$

Число ледяных сфер с радиусом a_{i0} в единице объема запишем в виде:

$$n = \frac{3S_{i0}}{4\pi a_{i0}^3}. \quad (10)$$

Тогда удельную площадь поверхности контакта, между фазами льда и гидрата представим как:

$$s = 4\pi a_h^2 n. \quad (11)$$

Подставляя в (9) решение (8) с учетом (10), (11), получим выражение для интенсивности расхода газа, отнесенной к единице объема

$$J_g = \frac{3S_{i0} D_g \rho_g^0}{a_0^2 \left(\frac{a_0}{a_h} - 1 \right)}. \quad (12)$$

Здесь D — эмпирический параметр, приведенный коэффициент диффузии для газа, отвечающий за кинетику образования гидрата и принятый в виде:

$$D = \frac{D_g \rho_{g(s)}}{\rho_g}.$$

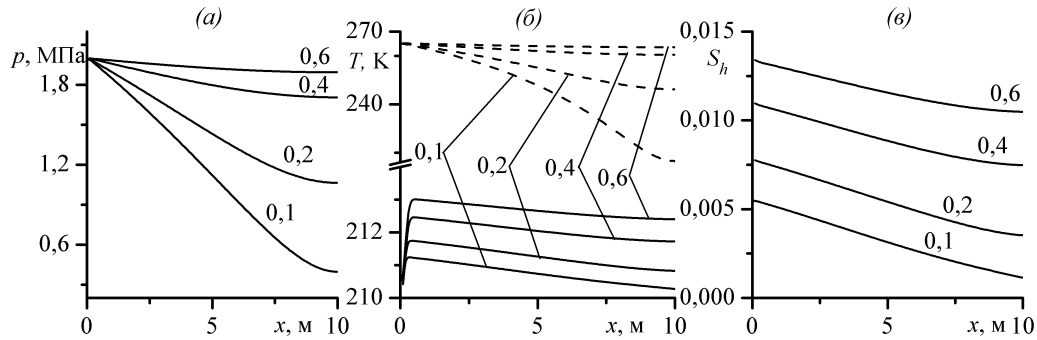


Рис. 1. Распределения полей давления (а), температуры (б) и гидратонасыщенности (в) в случае диффузионной схемы

Принятая в работе схема гидратообразования позволяет описать процесс перехода снега в гидратное состояние введением только одного параметра — приведенного коэффициента диффузии D . Такая кинетика в плане описания качественной и количественной картин процесса образования гидратной частицы из газа и снега неплохо согласуется с опытными данными и теоретическими расчетами по описанным моделям в работах [7, 12–14].

4. Численная реализация

Рассмотрим процесс фильтрации газа через снежный массив протяженностью x_0 ($0 \leq x \leq x_0$), в исходном состоянии насыщенный газом (метаном). Причем начальные давление p_0 и температура T_0 , удовлетворяют условиям фазового равновесия системы «газ+снег+гидрат». Пусть при $t \geq 0$ через левую границу массива ($x = 0$) происходит нагнетание газа при давлении p_e и температуре T_e , соответствующих условию образования гидрата.

Тогда начальные условия можно записать в виде:

$$\begin{aligned} T &= T_0, \quad p_0 = p_s(T_0), \quad S_i = S_{i0}, \\ S_h &= 0, \quad S_g = 1 - S_{i0} \quad (t = 0, \quad 0 \leq x \leq x_0). \end{aligned} \quad (13)$$

Полагаем, что потоки массы и тепла через правую границу ($x = x_0$) отсутствуют [14, 15]:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial x} = 0, \quad (t > 0, \quad x = x_0). \quad (14)$$

Условия на левой границе ($x = 0$) имеют вид:

$$T = T_e, \quad p = p_e, \quad (t > 0, \quad x = 0). \quad (15)$$

Система уравнений (1)–(12) с начальными (13) и граничными условиями (14) и (15) была решена методом конечных разностей с использованием явной схемы [20].

5. Результаты численных расчетов

Для параметров системы были приняты следующие значения: $G = 0.12$, $R_g = 520$ Дж/(кг·К), $\rho_h^0 = 910$ кг/м³, $\rho_i^0 = 900$ кг/м³, $c_i = 2100$ Дж/(кг·К), $c_g = 1560$ Дж/(кг·К), $c_h = 2050$ Дж/(кг·К), $\lambda_g = 0.03$, $\lambda_i = 2.21$, $\lambda_h = 0.5$ Вт/(м·К), $k_g = 10^{-9}$ м², $\mu_g = 10^{-5}$ Па·с, $l_h = 1.45 \cdot 10^5$ Дж/кг, $D = 10^{-12}$ м²/с.

Параметры, входящие в формулу (1), имели следующие значения: $T_* = 30$ К, $T_{(s0)} = 263$ К, $p_{(s0)} = 1.86$ МПа.

Для температуры, давления и снегонасыщенности массива, характеризующих начальное состояние системы, принимались следующие значения: $T_0 = 210$ К, $p_0 = p_s(T_0) = 0.32$ МПа, $S_{i0} = 0.3$. Протяженность снежного массива составляла $x_0 = 10$ м. Нагнетание газа происходило при температуре $T_e = 210$ К и давлении $p_e = 2$ МПа, которые соответствуют условию образования гидрата.

На рис. 1 представлены распределения давления (а), температуры (б) и гидратонасыщенности (в) в различные моменты времени. Числа на кривых соответствуют моментам времени в секундах. Видно, что при данном режиме процесс достижения граничного давления происходит гораздо быстрее, чем процесс перехода снега в гидратное состояние (за время порядка секунды). Из рис. 1 следует, что при коэффициенте диффузии $D = 10^{-12}$ м²/с процесс установления однородного давления ($p \approx p_e$) будет происходить гораздо быстрее процесса перехода снега в состав гидрата ($t^{(p)} < t^{(D)}$). При этом температура не успевает достичь равновесного значения $T_s(p)$ (штриховая линия) для текущего давления. Поэтому дальнейшее образование гидрата, т.е. наполнение гидратной массы, будет происходить при постоянном давлении p_e .

Рис. 2 иллюстрирует динамику давления (а), температуры (б) и гидратонасыщенности (в) в точ-

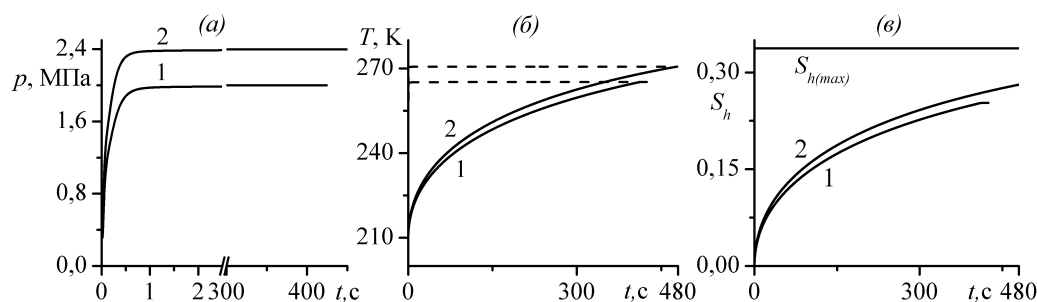


Рис. 2. Динамика давления, температуры, гидратонасыщенности в точке $x = 5$ м при различных значениях давления нагнетаемого газа (1 — $p_e = 2$ МПа и 2 — $p_e = 2,4$ МПа)

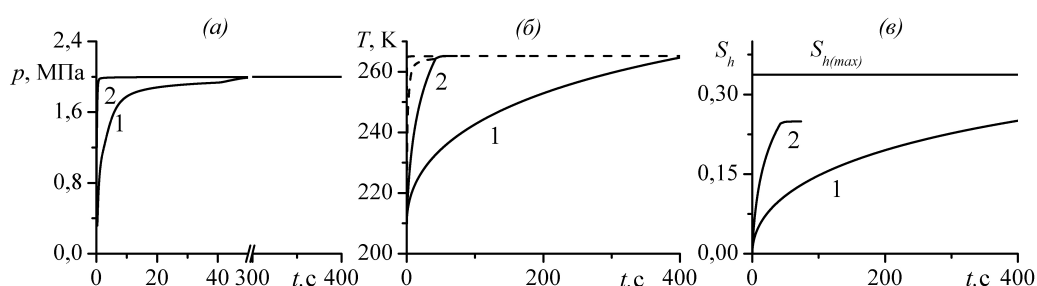


Рис. 3. Динамика давления, температуры и гидратонасыщенности в точке $x = 5$ м для диффузионного режима при различных значениях проницаемости газа (1 — $k_g = 10^{-10}$ м² и 2 — $k_g = 10^{-9}$ м²)

ке $x = 5$ м при различных значениях давления нагнетаемого газа и показывает полный переход снега в гидратное состояние. Из рисунка видно, что с увеличением давления p_e образование гидрата происходит интенсивнее и это приводит к увеличению доли гидрата в массиве.

На рис. 3 показана динамика давления (а), температуры (б) и гидратонасыщенности (в) в точке $x = 5$ м при различной проницаемости газа. Установлено, что при проницаемости $k_g = 10^{-10}$ м², по сравнению с проницаемостью $k_g = 10^{-9}$ м², образование гидрата происходит интенсивнее. Из рисунка видно, что давление в массиве при проницаемости $k_g = 10^{-10}$ м² достигает граничного значения p_e несколько позже, чем процесс завершения гидратообразования.

6. Заключение

В данной работе построена математическая модель нагнетания гидратообразующего газа в снежный массив, частично насыщенный тем же газом. Получены распределения полей давления, температуры, гидратонасыщенности и снегонасыщенности в массиве. Также был проведен анализ влияния давления нагнетаемого газа и проницаемости газа. Установлено, что с ростом давления нагнетаемого газа и проницаемости наблюдается наиболее интенсивный переход снега в гидратное состояние.

Список литературы

- [1] Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов, Москва: Недр, 1974. 208 с.
- [2] Чувилин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидратов CO₂ в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли. 2009. Т. 13, № 3. С. 70–79.
- [3] Нагорный В.П., Глоба В.М. Подземные хранилища углеводородов: под редакцией В.П. Нагорного, Киев: НАН Украины, Институт геофизики им. С.И. Субботина, 2014.
- [4] Кузнецов Ф.А., Истомина В.А., Родионова Т.В. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Российский химический журнал. 2003. Т. 47, № 3. С. 3–18.
- [5] Дучков А.Д., Соколова Л.С., Аюнов Д.Е., Пермяков М.Е. Оценка возможности захоронения углекислого газа в криолитозоне Западной Сибири // Криосфера Земли. 2009. Т. 13, № 4. С. 62–68.
- [6] Шабаров А.Б., Данько М.Ю., Ширшова А.В. Проектирование установки ускоренного роста газогидрата из ледяных частиц микроногоразмера в потоке газа // Вестник ТюмГУ. 2011. № 7. С. 46–51.
- [7] Шостак Н.А. Факторы влияющие на рост гидратов природных и нефтяных газов // Проблемы геоло-

- гии и освоения недр: Труды XVIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. Том II; Томский политехнический университет. Томск: Томского политехнического университета. 2014. С. 142–144.
- [8] Власов В.А. Диффузионно-феноменологическая теория образования газового гидрата из ледяного порошка // Теоретические основы химической технологии. 2012. Т. 46, № 6. С. 612–619.
- [9] Falenty A., Genov G., Hansen T.C., Kuhs W.F., Salamatin A. N. Kinetics of CO₂ Hydrate Formation from Water Frost at Low Temperatures: Experimental Results and Theoretical Model // J. Phys. Chem. 2011. 115. P. 4022–4032.
- [10] Staykova D.K., Kuhs W.F., Salamatin A.N., Hansen T. Formation of Porous Gas Hydrate from Ice Powders: Diffraction Experiments and Multistage Model // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. No 37. P. 10299–10311.
- [11] Kuhs W.F., Staykova D.K., Salamatin A.N. Formation of Methane Hydrate from Polydisperse Ice Powders // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. No 26. P. 13283–13295.
- [12] Xiaoping Wang, Arthur J. Schultz, and Yuval Halpern. Kinetics of Methane Hydrate Formation from Polycrystalline Deuterated Ice // J. Phys. Chem. A. 2002. Vol. 106, No 32. P. 7304–7309.
- [13] Bagherzadeh S.A., Alavi S., Ripmeester J., Englezos P. Formation of methane nanobubbles during hydrate decomposition and their effect on hydrate growth // The Journal of chemical physics. 142. 214701 (2015); doi: 10.1063/1.4920971V.142.2015.
- [14] Шагапов В. Ш., Рафикова Г.Р., Хасанов М. К. К теории образования газогидрата в частично водонасыщенной пористой среде при нагнетании метана // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54, № 6. С. 911–920.
- [15] Шагапов В.Ш., Хасанов М.К., Гималтдинов И.К., Столповский М.В. Численное моделирование образования газогидрата в пористом пласте конечной протяженности при продувке его газом // Прикл. механика и техн. физика. 2011. Т. 52, № 4. С. 116–126.
- [16] Шагапов В.Ш., Хасанов М.К., Мусакаев Н.Г. Образование газогидрата в пористом резервуаре, частично насыщенном водой, при инъекции холодного газа // Прикл. механика и техн. физика. 2008. Т. 49, № 3. С. 137–150.
- [17] Хасанов М.К. Исследование режимов образования газогидратов в пористой среде, частично насыщенной льдом // Теплофизика и аэромеханика. 2015. Т. 22, № 2. С. 255–266.
- [18] Мусакаев Н.Г., Уразов Р.Р., Шагапов В.Ш. Динамика образования гидратов при транспортировке природного газа // Теплофизика и аэромеханика. 2006. Т. 13, № 2. С. 295–302.
- [19] Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред: в 2 ч. Москва: Наука, 1987.
- [20] Самарский А.А. Теория разностных схем. Москва: Наука, 1977. 656 с.

Mathematical modelling of injection gas hydrate formation into the massif of snow saturated the same gas

Shagapov V.S.^{*,**}, Chiglintseva A.S.^{*,***}, Belova S.V.^{***}

* Institute of Mechanics and Engineering, Kazan

** Mavlyutov Institute of Mechanics, Ufa

*** Birk branch OF Bashkir state University, Birk

Considered the problem of gas hydrate formation during injection of cold gas in the snow massif, initially saturated with the same gas. In work some limited scheme according to which, intensity of hydrate formation is limited by diffusion of gas through the hydrate layer formed between the phases of gas and ice, to the boundary of contact ice-hydrate, and is determined by the introduction of only one parameter — the given diffusion coefficient. Shows the distributions of pressure, temperature, hydrate saturation and the saturation of the snow at different points in time. Held influence analysis of the effect of the pressure of the injected gas and the permeability of the snow massif on the intensity of hydrate formation.

Keywords: cold gas, snow, system “gas+snow”, injection, saturated snow, filtration, gas diffusion

