

АВТОМОДЕЛЬНАЯ ЗАДАЧА О РАЗЛОЖЕНИИ ГАЗОГИДРАТОВ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ ПРИ ДЕПРЕССИИ И НАГРЕВЕ

Р. И. Нигматулин, В. Ш. Шагапов, В. Р. Сыртланов

Институт механики многофазных систем СО РАН, 625000 Тюмень

Рассматриваются особенности разложения газовых гидратов при тепловом и депрессионном воздействии на пористую среду, в исходном состоянии полностью заполненную твердым гидратом. Установлено, что в высокопроницаемых пористых средах возможно существование зон объемного разложения, где гидрат сосуществует в равновесии с водой и газом. Исследованы автомодельные задачи о разложении гидратов при депрессии и нагреве. Показано, что существуют решения, согласно которым разложение гидратов может происходить как на поверхности фазовых переходов, так и в объемной области. Причем в первом случае разложение возможно без подвода тепла к среде и даже с его оттоком.

Большой теоретический и практический интерес к исследованию газогидратов в пористых средах в настоящее время вызван тем, что многие технологические процессы, осуществляемые в газовой, нефтяной и химической промышленности, сопровождаются образованием газовых гидратов; встречаются отложения гидратов природных газов в пористых пластах. Значительная часть теоретических и экспериментальных исследований газовых гидратов направлена на разработку эффективных способов предупреждения их образования при добыче, транспортировке и переработке газов.

Исследование некоторых аспектов процесса разложения газогидратов в пористой среде, полностью заполненной гидратом в исходном состоянии, проведено в работах [1–4]. Кроме того, как показано в [5, 6], разложение гидратов, не полностью заполняющих пористую среду в исходном состоянии, возможно в объемной зоне, когда твердый гидрат сосуществует с продуктами разложения (газ и вода).

В данной работе в рамках автомодельных решений рассматриваются особенности разложения газовых гидратов при тепловом и депрессионном воздействии на пористую среду, в исходном состоянии полностью заполненную твердым гидратом.

1. Рассмотрим фильтрационные процессы в пористой среде, полностью заполненной гидратом в исходном состоянии. При описании процессов разложения обычно принимаются следующие допущения: скелет пористой среды, гидрат и вода несжимаемы и неподвижны, пористость m постоянна, газ калорически совершенен:

$$\rho_s^0, \rho_h^0, \rho_l^0, m = \text{const}, \quad \rho_g^0 = p/R_g T, \quad v_s = v_h = v_l = 0.$$

Здесь ρ_i^0 и v_i ($i = s, h, l, g$) — плотности и скорости фаз; p и T — давление и температура; m — пористость; R_g — газовая постоянная; индексы s, h, l и g относятся к параметрам пористой среды, гидрата, жидкости и газа.

Для объемных содержаний фаз α_i (рис. 1) имеем

$$\begin{aligned} \alpha_s &= 1 - m, & \alpha_h &= m\nu, & \alpha_l &= m(1 - \nu)S_l, & \alpha_g &= m(1 - \nu)S_g, \\ \alpha_s + \alpha_h + \alpha_l + \alpha_g &= 1, & S_g + S_l &= 1, \end{aligned}$$

Пористый скелет	$\alpha_s = 1 - m$	
Газогидрат	$\alpha_h = m\nu$	m
Вода	$\alpha_l = m(1 - \nu)S_l$	
Газ	$\alpha_g = m(1 - \nu)S_g$	

Рис. 1

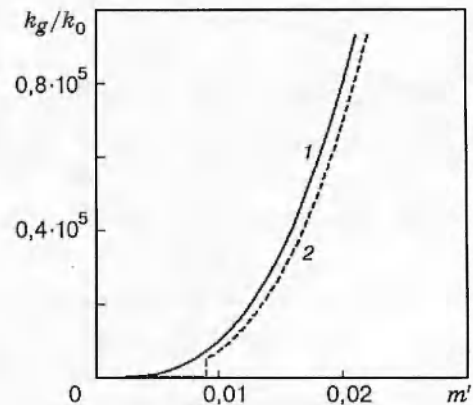


Рис. 2

где ν — гидратонасыщенность, т. е. доля порового объема, занятая твердым гидратом. Остальная часть $1 - \nu$ порового объема занята газом и водой, доля которых определяется газонасыщенностью S_g и водонасыщенностью S_l .

Уравнения сохранения масс, закон Дарси для продуктов разложения и уравнение притока тепла в плоскооднородном приближении имеют наиболее общий вид в зоне объемного разложения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [m(1 - \nu)\rho_g^0 S_g] + \frac{\partial}{\partial x} [m(1 - \nu)\rho_g^0 S_g v_g] &= J_g, & \frac{\partial}{\partial t} [m(1 - \nu)\rho_l^0 S_l] &= J_l, \\ \frac{\partial}{\partial t} [m\nu\rho_h^0] &= -J, & J_g + J_l &= J, & J_g &= gJ, & J_l &= (1 - g)J \end{aligned} \quad (1.1)$$

(J_i ($i = l, g$) — интенсивность образования i -й фазы);

$$m(1 - \nu)S_g v_g = -\frac{k_g}{\mu_g} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (1.2)$$

(k_g и μ_g — проницаемость и динамическая вязкость для газовой фазы ($k_l = 0$));

$$\begin{aligned} \rho c \frac{\partial T}{\partial t} + m(1 - \nu)\rho_g^0 S_g c_g v_g \frac{\partial T}{\partial x} &= m(1 - \nu)S_g \left(\frac{\partial p}{\partial t} + v_g \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + lJ \frac{\partial \nu}{\partial t} \\ (\rho c &= (1 - m)\rho_s^0 c_s + m[(1 - \nu)(\rho_g^0 S_g c_g + \rho_l^0 S_l c_l) + \nu\rho_h^0 c_h]). \end{aligned} \quad (1.3)$$

Здесь c_i — удельные теплоемкости, c_g — теплоемкость газа при постоянном давлении, l — удельная теплота разложения гидрата, g — массовое содержание газа в гидрате.

Газогидрат с пористым скелетом образует абсолютно твердое тело, и распределение давления в нем может быть произвольным с одним термодинамическим условием стабильности гидрата ($p \geq p_s(T)$). Под произвольным давлением в гидрате с пористым скелетом понимается любое распределение напряжений (с первым инвариантом, определяющим давление), удовлетворяющее уравнениям статики, граничным условиям и термодинамическим условиям существования газогидрата. В трехфазной зоне (где $\alpha_h, \alpha_l, \alpha_g > 0$) полагается условие равновесных фазовых переходов ($T = T_s(p)$). При этом зависимость температуры фазового равновесия от давления принимается в виде

$$T_s(p) = T_{s0} + T_* \ln(p/p_{s0}), \quad (1.4)$$

где T_{s0} — температура фазового перехода, соответствующая давлению p_{s0} ; T_* — эмпирический параметр (обычно $T_* \ll T_{s0}$). Согласно уравнению Клапейрона — Клаузиуса, имеем

$$\frac{dT_s}{dp} = \frac{T_s}{l} \left(\frac{1}{\rho_{gl}^0} - \frac{1}{\rho_h^0} \right), \quad \frac{1}{\rho_{gl}^0} = \frac{g}{\rho_{gs}^0(p)} + \frac{1-g}{\rho_l^0}.$$

Здесь плотность газа на линии насыщения газогидрата $\rho_{gs}^0(p) = \rho_g^0(p, T_s(p)) = p/R_g T_s(p)$. Учитывая (1.4), получим

$$\frac{T_s(p)}{l(p)} \left[g \left(\frac{1}{\rho_{gs}^0(p)} - \frac{1}{\rho_l^0} \right) + \left(\frac{1}{\rho_l^0} - \frac{1}{\rho_h^0} \right) \right] = \frac{T_*}{p}.$$

Оказывается, для рассматриваемых задач переменность l незначительна. Так, в диапазоне давлений $p = 5 \div 15$ МПа для гидрата метана $l = (5 \cdot 10^5 \pm 2 \cdot 10^2)$ Дж/кг.

Коэффициент проницаемости газа зависит от объемной концентрации газа (или «живой» пористости). Эту зависимость зададим на основе формулы Козени (сплошная линия на рис. 2)

$$k_g = k_0 \frac{m'^2}{(1-m')^2} \simeq k_{g0} S_g^3 (1-\nu)^3 \quad (m' = \alpha_g; k_{g0} = k_0 m^3), \quad (1.5)$$

где m' — «живая» пористость, приходящаяся на газ. Задание коэффициента проницаемости в таком виде предполагает, что характерные размеры «живых» пор такие же, как и для твердого скелета. В принципе эта зависимость в зоне зарождения «живой» пористости, где она мала и может быть представлена в виде пузырьков или других несвязанных либо слабосвязанных микрообъемов, должна быть уточнена введением предельной «живой» пористости m'_* , ниже которой ($0 \leq m' \leq m'_*$) проницаемость равна нулю (штриховая линия на рис. 2).

Учитывая, что в исходном состоянии пористая среда полностью заполнена гидратом, для S_g и S_l , согласно [4], имеем

$$S_l = \frac{(1-g)\rho_h^0}{\rho_l^0}, \quad S_g = \frac{\rho_l^0 - (1-g)\rho_h^0}{\rho_l^0}. \quad (1.6)$$

При разложении гидратов могут возникать три зоны, в которых соответственно присутствуют только твердый гидрат, гидрат и продукты разложения и только продукты разложения. На границах этих зон должны выполняться соотношения, следующие из закона сохранения массы и теплового баланса:

$$[m((1-\nu)\rho_g^0 S_g (v_g - \dot{x}_{(s)}) - \nu g \rho_h^0 \dot{x}_{(s)})] = 0; \quad (1.7)$$

$$\left[\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right] = -[m \nu \rho_h^0 l \dot{x}_{(s)}] \quad \left([\psi] = \psi_+ - \psi_-, \dot{x}_{(s)} = \frac{dx_{(s)}}{dt} \right). \quad (1.8)$$

Здесь $[\psi]$ — скачок параметра ψ на границе $x_{(s)}$ между зонами. Температура и давление на этих границах полагаются непрерывными.

2. При одновременном тепловом и депрессионном воздействии через границу ($x = 0$) пористой среды в зависимости от значений температуры T_e и давления p_e на границе можно выделить три случая. Первый, когда температура и давление на границе выше, чем T_0 и p_{s0} ($T_e > T_0$, $p_e > p_{s0}$), где p_{s0} — равновесное давление при температуре T_0 . При этом для автотемпературной задачи о внезапном изменении температуры и давления можно построить лишь решение с поверхностью фазового перехода. Для двух других случаев ($T_e > T_0$, $p_e < p_{s0}$ и $T_e < T_0$, $p_e < p_{s0}$) можно построить как решение с поверхностью

фазового перехода, так и (при определенных условиях для проницаемости пористой среды) решение, содержащее область с объемным разложением.

Автомодельной подстановкой $\xi = x/\sqrt{a^{(T)}t}$ ($a^{(T)} = \lambda/\rho c$) сводим систему уравнений (1.1)–(1.8) к системе обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$-\frac{\xi}{2} \frac{d}{d\xi} [(\mathcal{R}_g - \mathcal{R}_h)(1 - \nu)] = \frac{d}{d\xi} \left(K \mathcal{R}_g \frac{dP}{d\xi} (1 - \nu)^3 \right),$$

$$-\frac{\xi}{2} \frac{d\Theta}{d\xi} + \eta K (1 - \nu)^3 \frac{dP}{d\xi} \frac{d\Theta}{d\xi} = \frac{d^2\Theta}{d\xi^2} + \chi(1 - \nu) \left[-\frac{\xi}{2} \frac{dP}{d\xi} + K(1 - \nu)^2 \left(\frac{dP}{d\xi} \right)^2 \right] - \Theta_{**} \frac{\xi}{2} \frac{d\nu}{d\xi},$$

$$P = \frac{p}{p_0}, \quad \Theta = \frac{T}{T_0}, \quad \mathcal{R}_g = \frac{\rho_g^0}{\rho_{g0}^0}, \quad K = \frac{k_{g0} p_0 S_g}{m \mu_g a^{(T)}}, \quad \rho_{g0}^0 = \frac{p_{s0}}{RT_0}, \quad (2.1)$$

$$\mathcal{R}_h = \frac{P}{\Theta}, \quad \eta = m S_c \frac{\rho_{g0}^0 c_g}{\rho c}, \quad \chi = \eta \frac{R}{c_g}, \quad \mathcal{R}_h = \frac{g \rho_h^0}{S_g \rho_{g0}^0}, \quad \Theta_{**} = \frac{m \rho_h^0 l}{\rho c T_0}.$$

Уравнения в области, где пористая среда полностью заполнена твердым гидратом, получаются из (2.1) при $\nu = 1$, а в области, где пористая среда насыщена продуктами разложения гидрата, — при $\nu = 0$. При этом на поверхностях скачка гидратонасыщенности граничные условия, согласно (1.6), в автомодельных координатах примут вид

$$\left[\frac{d\Theta}{d\xi} \right] = \left[\Theta_{**} \nu \frac{\xi(s)}{2} \right], \quad \left[K(1 - \nu)^3 \left(\frac{dP}{d\xi} \right) \right] = \left[\nu \left(\frac{\mathcal{R}_h}{\mathcal{R}_g} - 1 \right) \frac{\xi(s)}{2} \right],$$

а на границе пористой среды $P = P_e$, $\Theta = \Theta_e$ ($\xi = 0$) и на бесконечности $\Theta = 1$ ($\xi = \infty$). Система интегрировалась при следующих значениях параметров системы гидрат — пористая среда: $m = 0,1$, $T_0 = 283$ К, $\rho_{s0} = 5,08$ МПа, $T_* = 10$ К, $p_* = 2,6 \cdot 10^{-6}$ Па, $\rho_s^0 = 2 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho_h^0 = 0,9 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho_l^0 = 10^3$ кг/м³, $\mu_g = 1,8 \cdot 10^{-5}$ Па·с, $\lambda_s = 2$ кг·м/(с³·К), $\lambda_h = 2,11$ кг·м/(с³·К), $\lambda_l = 0,58$ кг·м/(с³·К), $\lambda_g = 3 \cdot 10^{-2}$ кг·м/(с³·К), $c_s = 1000$ Дж/(кг·К), $c_h = 2500$ Дж/(кг·К), $c_l = 4200$ Дж/(кг·К), $l = 5 \cdot 10^5$ Дж/кг.

На рис. 3,а представлено решение, отвечающее одновременному нагреву и депрессии ($T_e > T_0$, $p_e < p_{s0}$); линии 1–3 соответствуют проницаемости скелета $k_{g0} = 10^{-13}$; 10^{-16} ; 10^{-17} м². В зависимости от величины k_{g0} возможны два типа решений. Первый (линия 3) реализуется для достаточно слабой проницаемости, и для него температура на поверхности фазовых переходов выше начальной температуры гидрата (отметим, что в случае нагрева с одновременным повышением давления на границе пористой среды решение будет качественно таким же). Второй реализуется для достаточно высокой проницаемости (линия 1) и отличается от первого тем, что температура на поверхности фазовых переходов меньше, чем исходная температура системы. В данном случае разложение гидрата происходит еще и за счет притока тепла из системы, находящейся в зоне перед поверхностью фазовых переходов в перегретом состоянии. Эти два типа решений разделяются некоторым промежуточным (линия 2), согласно которому температура в зоне твердого гидрата постоянна. Штрихпунктирные линии на этом и последующих рисунках соответствуют равновесному давлению $p_s(T)$ в зоне, заполненной твердым гидратом, а кружки — положению фронта фазового перехода.

Интересна ситуация, представленная на рис. 3,б, когда температура на границе ниже исходной температуры T_0 ($T_e < T_0$, $p_e < p_{s0}$). В этом случае также возможны два типа решений. Решению первого типа соответствует линия 1 с температурной «ямой» вблизи границы пористой среды. Такие решения реализуются при достаточно высокой проницаемости пористой среды и характеризуются тем, что имеет место приток тепла от границы

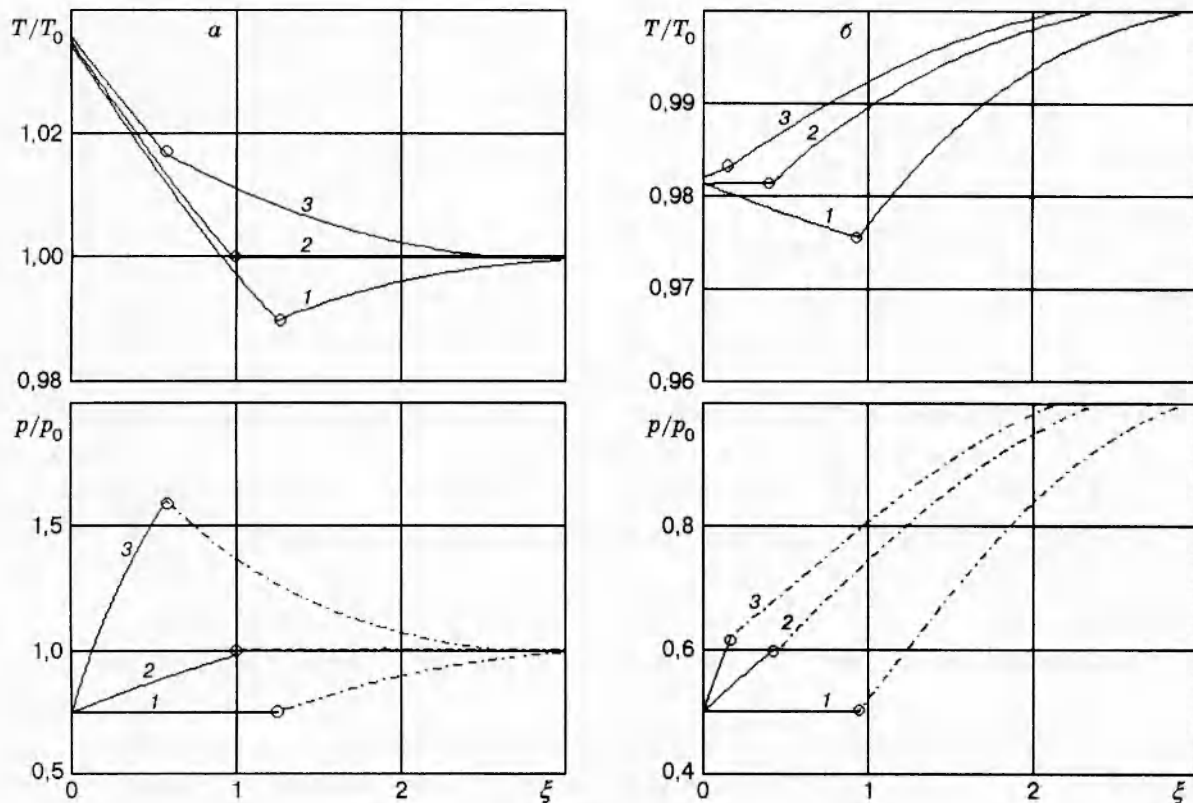


Рис. 3

к поверхности фазовых переходов, хотя температура на границе пористой среды ниже исходной. Это обстоятельство вызвано тем, что при разложении гидрата за счет депрессии ($p_e < p_{s0}$) температура на поверхности фазовых переходов уменьшается еще больше и становится ниже температуры границы пористой среды. Разложение в данном случае вызывается притоком тепла как из зоны исходного твердого гидрата, так и от границы. Для решений второго типа (линия 3), реализующихся для слабой проницаемости, «перегрева» гидрата, вызванного депрессией, хватает не только на разложение гидрата, но и на отток тепла из пористой среды к ее границе (под «перегревом» здесь понимается положительная разница между исходной температурой и температурой на фронте разложения гидрата). Для промежуточного решения (линия 2) тепловой поток на границе равен нулю. В этом случае разложение происходит за счет тепла, отдаваемого «перегретым» гидратом.

3. Для исследуемой системы уравнений можно построить решение, содержащее треть (промежуточную) трехфазную объемную область, где одновременно находятся гидрат и продукты его разложения. При этом в общем случае необходимо ввести две поверхности фазового перехода: поверхность $\xi_{(s)}^{(p)}$ между трехфазной зоной, где присутствуют твердый гидрат и газожидкостная смесь, и зоной чистого гидрата и поверхностью $\xi_{(s)}^{(T)}$ между зоной, где присутствуют только продукты разложения, и трехфазной зоной.

Система уравнений в этом случае совпадает с (2.1), причем в области $\xi_{(s)}^{(T)} < \xi < \xi_{(s)}^{(p)}$ добавляется условие фазового равновесия для гидрата (1.4). Граничные условия запишем в следующем виде:

для $\xi = \xi_{(s)}^{(p)}$

$$K(1 - \nu^-)^2 \left(\frac{dP}{d\xi} \right)^- = \left(\frac{\mathcal{R}_{h^*}^0}{\mathcal{R}_{g(s)}^{0(p)}} - 1 \right) \frac{\xi_{(s)}^{(p)}}{2}, \quad \left(\frac{d\Theta}{d\xi} \right)^+ - \left(\frac{d\Theta}{d\xi} \right)^- = \Theta_{**}(1 - \nu^-) \frac{\xi_{(s)}^{(p)}}{2}; \quad (3.1)$$

для $\xi = \xi_{(s)}^{(T)}$

$$K \left(\frac{dP}{d\xi} \right)^- - K(1 - \nu^+)^2 \left(\frac{dP}{d\xi} \right)^+ = \nu^+ \left(\frac{\mathcal{R}_{h^*}^0}{\mathcal{R}_{g(s)}^{0(T)}} - 1 \right) \frac{\xi_{(s)}^{(T)}}{2}, \quad \left(\frac{d\Theta}{d\xi} \right)^+ - \left(\frac{d\Theta}{d\xi} \right)^- = \Theta_{**} \nu^+ \frac{\xi_{(s)}^{(T)}}{2}. \quad (3.2)$$

Если максимальное значение коэффициента проницаемости газа k_g , реализующееся при $\nu = 0$, достаточно большое и удовлетворяет условию $a^{(p)}/a^{(T)} > 2$, то система уравнений (2.1) для заданных значений температуры и давления на границе пористой среды допускает множество решений, содержащее промежуточную трехфазную область. Эта совокупность решений простирается от решения с одной поверхностью фазового перехода ($\xi_{(s)} = \xi_{(s)}^{(T)} = \xi_{(s)}^{(p)}$), когда гидратонасыщенность на границе меняется от исходного значения $\nu^+ = 1$ до $\nu^- = 0$, до предельного решения, когда на передней границе ($\xi = \xi_{(s)}^{(p)}$) гидратонасыщенность меняется от $\nu^+ = 1$ до $\nu^- = \nu_m$ ($\nu_m > 0$). Иначе говоря, для любого значения гидратонасыщенности ν^- со стороны трехфазной зоны на поверхности между этой зоной и областью чистого гидрата ($\nu = 1$), удовлетворяющего условию $0 \leq \nu^- \leq \nu_m$, можно построить решение. Причем предельная гидратонасыщенность ν_m зависит от максимального значения коэффициента проницаемости $k_g(\nu)$. При $\nu^- > \nu_m$ решение, входящее в указанное семейство, отсутствует, а это, в свою очередь, означает, что в случае $\nu^- > \nu_m$ в трехфазной области поле давления, которое, согласно (1.4), однозначно определяется полем температуры, не способно транспортировать продукты разложения гидрата (в данном случае газ) через пористую среду. Отметим, что в общем принцип выделения единственного решения неизвестен и требует дальнейших исследований. Совокупность решений можно сузить, например, если допустить, что в зоне зарождения «живой» пористости (когда гидратонасыщенность близка к единице) газ представляет собой систему несвязанных или малосвязанных микрообъемов. Тогда фильтрация газа начинается, когда гидратонасыщенность становится ниже некоторого критического значения $\nu = \nu^*$. Соответствующее значение «живой» пористости больше m'_* (штриховая линия на рис. 2). Если эта критическая гидратонасыщенность ν^* меньше, чем предельное значение ν_m , то областью значений для ν^- является промежуток $0 \div \nu^*$.

На рис. 4,а приведены решения для $k_{g0} = 10^{-13} \text{ м}^2$, отвечающие различным значениям гидратонасыщенности ν^- . Предельное значение для гидратонасыщенности $\nu_m = 0,96$. Кривые 1-3 соответствуют различным скачкам гидратонасыщенности на границе частичного разложения, а 4 — решению без учета теплопроводности, полученному в [4].

Другая возможность выбора дополнительного условия состоит в анализе граничных условий (3.1) и (3.2); с учетом решения уравнения (2.1) в зоне твердого гидрата, пренебрегая \mathcal{R}_g^i по сравнению с $\bar{\kappa}_{h^*}^0$, можно получить

$$1 - \Theta_{(s)}^{(p)} = \Theta_{**}(1 - \nu^-)(1 + a^{(p)}/a^{(T)})/\varphi(\xi_{(s)}^{(p)}). \quad (3.3)$$

Соотношение (3.3) при фиксированной автомодельной координате $\xi_{(s)}^{(p)}$ связывает температуру на границе частичных фазовых переходов с гидратонасыщенностью на этой границе. Причем величина $1 - \Theta_{(s)}^{(p)}$ при некотором значении $\nu^- = \nu_m$ имеет минимум, так

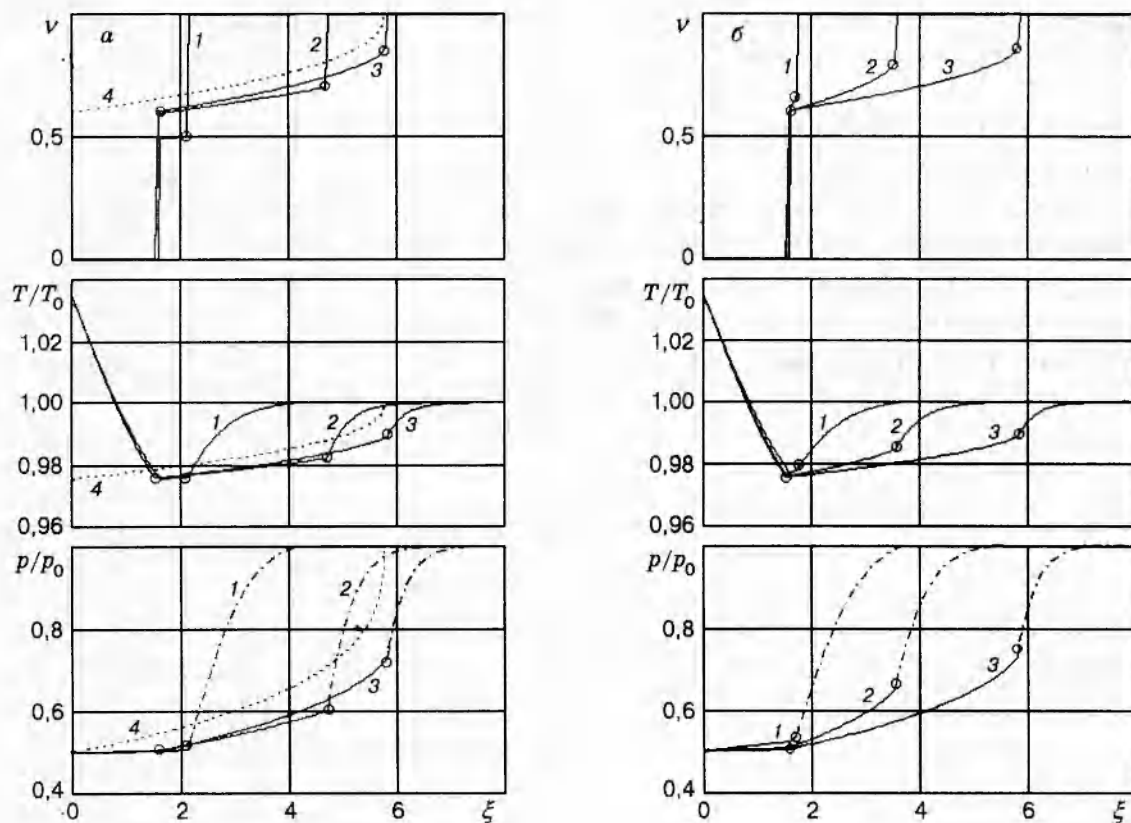


Рис. 4

что $a^{(p)}/a^{(T)} = 2$. Левая ветвь зависимости $1 - \Theta_{(s)}^{(n)}$ от $1 - \nu^-$, очевидно, лишена физического смысла, поскольку здесь большему перепаду температуры между исходной температурой системы и температурой на поверхности частичного фазового перехода соответствует меньший перепад гидратонасыщенности (т. е. более интенсивный тепловой поток обеспечивает более слабый фазовый переход). Таким образом, существует максимальное значение гидратонасыщенности ν_m , при котором еще возможны решения с объемным разложением гидрата. Иначе говоря, в трехфазной зоне всегда должно быть $a^{(p)}/a^{(T)} > 2$ ($\nu < \nu_m$). Для слабопроницаемой пористой среды, когда $a^{(p)}/a^{(T)} < 2$, при всех ν вообще нельзя построить решение с объемной зоной разложения. В этом случае существует единственное решение, согласно которому разложение будет происходить на поверхности фазового перехода.

На рис. 4,б представлено распределение параметров для предельных решений (когда $\nu^- = \nu_m$) при $k_{g0} = 10^{-14}$; $4 \cdot 10^{-14}$; 10^{-13} м^2 (кривые 1-3). Видно, что при уменьшении проницаемости зона разложения гидрата сужается, в пределе переходя в поверхность фазовых переходов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского правительства (грант 96-15-96001).

ЛИТЕРАТУРА

1. Черский Н. В., Бондарев Э. А. О тепловом методе разработки газогидратных месторождений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203, № 3. С. 550-552.

2. **Веригин Н. Н., Хабибуллин И. Л., Халиков Г. А.** Линейная задача о разложении гидратов газа в пористой среде // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1980. № 1. С. 174–177.
3. **Цыпкин Г. Г.** О разложении газовых гидратов в пластах // Инж.-физ. журн. 1991. Т. 60, № 5. С. 736–742.
4. **Сыртланов В. Р., Шагапов В. Ш.** Диссоциация гидратов в пористой среде при депрессионном воздействии // ПМТФ. 1995. Т. 36, № 4. С. 120–130.
5. **Бондарев Э. А., Максимов А. М., Цыпкин Г. Г.** К математическому моделированию диссоциации газовых гидратов // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308, № 3. С. 575–577.
6. **Максимов А. М., Цыпкин Г. Г.** О разложении газовых гидратов, сосуществующих с газом в природных пластах // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1990. № 5. С. 84–88.

Поступила в редакцию 6/VIII 1996 г.
