



DOI: <https://doi.org/10.15688/mpcm.jvolsu.2018.3.6>

УДК 532

ББК 22.253

ЗАДАЧА ОБ ОБРАЗОВАНИИ ГИДРАТА В СЛОЕ СНЕГА ПРИ НАГНЕТАНИИ ХОЛОДНОГО ГАЗА

Владислав Шайхулагзамович Шагапов

Академик Академии наук Республики Башкортостан, профессор,
доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник,
Институт механики им. Р.Р. Мавлютина Уфимского научного центра РАН
просп. Октября, 71, 450054 г. Уфа, Российская Федерация;
главный научный сотрудник, Казанский научный центр РАН
Shagapov@ Rambler.ru
ул. Лобачевского, 2/31, 420111 г. Казань, Российская Федерация

Ангелина Сергеевна Чиглинцева

Кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник,
Институт механики им. Р.Р. Мавлютина Уфимского научного центра РАН
просп. Октября, 71, 450054 г. Уфа, Российская Федерация;
кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики,
Уфимский государственный нефтяной технический университет
changelina@ Rambler.ru
ул. Космонавтов, 1, 450062 г. Уфа, Российская Федерация

Светлана Владимировна Белова

Преподаватель колледжа, Бирский филиал Башкирского государственного университета
svetlanav.86@mail.ru
ул. Интернациональная, 10, 452453 г. Бирск, Российская Федерация

Аннотация. В работе представлена математическая модель процесса образования гидрата метана при нагнетании холодного газа в слой снега, в начальном состоянии насыщенный тем же газом. Рассмотрена некоторая предельная диффузионная схема, согласно которой интенсивность гидратообразования лимитируется диффузией газа через гидратную корку, образующуюся между снегом и газом, и определяется введением лишь одного параметра, имеющего размерность коэффициента диффузии. Пренебрегая диффузионным сопротивлением, имеет место равновесная по фазовым переходам фильтрация, что соответствует предельному случаю, когда приведенный коэффициент диффузии стремится к бесконечности, то есть реализуется равновесный режим. Полученная в работе система уравнений с начальными и граничными условиями была решена методом конечных разностей с использованием явной схемы.

В результате численного исследования получена динамика давления, температуры, гидратонасыщенности и снегонасыщенности в случаях диффузионной и равновесной схем. Показано, что значительное влияние на интенсивность процесса гидратообразования оказывают исходные величины снегонасыщенности, давления, значения проницаемости массива. Выявлено, что с ростом приведенного коэффициента диффузии процесс образования гидрата стремится к равновесному по фазовым переходам режиму. Установлено, что интенсивный рост гидрата реализуется в равновесном режиме.

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

Введение

Природный газ – первичный топливно-энергетический ресурс России. В последнее время довольно актуальной и перспективной является проблема подземного хранения газа в связи с неравномерностью и сезонностью его потребления, а также ростом объемов добычи газа. В естественных условиях довольно привлекательным представляется создание хранилищ с консервированным газом в виде газогидратов, поскольку в 1 м^3 , например, гидрата метана содержится около 180 м^3 газа и $0,8 \text{ м}^3$ воды [5]. Возможность создания таких газогидратных хранилищ в реальных условиях подтверждается геологическими и экспериментальными исследованиями [11; 20]. Примером таких хранилищ в реальных условиях могут служить гидратные образования в породах криолитозоны, а также на суше и шельфе Арктики. Таким образом, технология подземной консервации газа в газогидратном состоянии может обеспечить высокий уровень безопасности хранения и транспортировки газа, не требуя больших экономических затрат [2; 3; 7; 12].

В экспериментальных работах [11; 21–24] показано, что основным механизмом гидратообразования, в диапазоне отрицательных температур, является диффузия газа через формирующуюся корку газового гидрата к границе контакта лед – гидрат. Диффузионная теория образования гидрата из ледяного порошка представлена в работе [1]. В существующих на сегодняшний день моделях процесса образования гидрата [1; 18; 19] имеется довольно много эмпирических параметров, которые отвечают за кинетику гидратообразования. В работе [18] выявлено, что на интенсивность роста гидратной пленки влияют качество и состав льда и газа, наличие различных солей, а также примесных частиц и капиллярных добавок. Из экспериментальных работ [21–24] известно, что при образовании гидрата метана, в диапазоне отрицательных температур, из полидисперсного порошка ледяных сферических частиц наблюдается зарождение гидратных пятен, с их последующим ростом, на поверхности ледяных сферических частиц и дальнейшее увеличение гидратного слоя, лимитирующегося диффузией газа через гидратную оболочку к ледяному ядру. Работы [10; 14; 17] посвящены математическому моделированию процесса образования гидрата в пористых пластах при нагнетании газа. Например, модель образования гидрата с использованием диффузионной кинетики рассматривается в работе [14]. Численные исследования образования газогидрата в равновесном режиме, с учетом фазовых переходов, были проведены в работах [9; 10; 17]. Ввиду этого, большой интерес представляет изучение таких вопросов, как описание кинетики и установления механизмов процесса гидратообразования, а также создание технологий консервации газа в гидратное состояние, являющееся довольно выгодным и безопасным.

Целью данной работы является построение и развитие математической модели процесса нагнетания холодного гидратообразующего газа в массив снега, насыщенный тем же газом.

Постановка задачи и основные уравнения

Пусть имеется горизонтальный снежный массив в начальный момент времени ($t = 0$) насыщенный снегом и газом, при температуре T_0 и давлении p_0 , удовлетворяющие условиям фазового равновесия системы «газ + снег + гидрат» $T_0 = T_s(p_0)$. Причем начальная температура массива находится в отрицательной области, а исходное давление меньше нагнетаемого. В некоторый момент времени ($t \geq 0$) через левую границу массива происходит нагнетание газа при температуре T_e и давлении p_e , соответствующие термобарическим условиям образования гидрата.

Для определения зависимости равновесной температуры $T_s(p)$ от текущего значения давления примем выражение [4; 13]

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

где $T_{(s0)}$, $p_{(s0)}$ – равновесные значения температуры и давления системы «газ + снег + гидрат»; T_* – эмпирический параметр [3].

В рамках принятых допущений запишем уравнения сохранения масс для снега, газа и гидрата в виде [6]

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

где ρ_j^0, S_j ($j = i, g, h$) – соответственно истинные плотности и относительная объемная насыщенность фаз; v_g – скорость газа; J_i, J_g – интенсивности расхода снега и газа, которые идут на образование гидрата с интенсивностью J_h в единице объема среды. Здесь, и в дальнейшем, нижние индексы $j = i, g, h$ соответствуют параметрам, относящимся к снегу, газу и гидрату.

В связи с тем что газогидрат метана имеет клатратную структуру, с массовым содержанием газа G , для интенсивностей J_i, J_g и J_h должны выполняться следующие условия

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

Пренебрегая баротермическим эффектом и полагая равными температуры составляющих фаз ($T_g = T_h = T_i = T$), запишем уравнение притока тепла в следующем виде

$$\begin{aligned} \rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g S_g c_g v_g \frac{\partial T}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + J_h l_h, \\ \rho c &= \rho_i S_i c_i + \rho_h S_h c_h + \rho_g S_g c_g, \quad \lambda = S_i \lambda_i + S_h \lambda_h + S_g \lambda_g. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь l_h – удельная теплота образования гидрата из снега, отнесенная на единицу его массы; ρc и λ – удельная объемная теплоемкость и теплопроводность системы «газ + снег + гидрат» соответственно; c_j, λ_j ($j = i, g, h$) – соответственно удельная теплоемкость и теплопроводность фаз.

Полагаем, что снег и гидрат несжимаемы, а газ – калорически совершенный

$$\rho_i^0, \rho_h^0 = const, \quad p = \rho_g^0 R_g T. \quad (5)$$

Процесс фильтрации газа подчиняется закону Дарси

$$S_g v_g = - \frac{k_g}{\mu_g} \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (6)$$

где μ_g и k_g – динамическая вязкость газа и коэффициент проницаемости массива.

Из уравнения сохранения масс (2) для снега и гидрата с учетом условия (3) получим

$$S_i \rho_i^0 + (1 - G) S_h \rho_h^0 = const. \quad (7)$$

В исходном состоянии ($t \leq 0$) примем $S_h = 0$ и $S_i = S_{i0}$, тогда из (7) имеем

$$S_h = \frac{\rho_i^0}{\rho_h^0 (1 - G)} (S_{i0} - S_i). \quad (8)$$

Для насыщенностей фаз должно выполняться следующее условие

$$S_i + S_h + S_g = 1. \quad (9)$$

Подставляя выражение (8) в кинематическое условие (9), получим

$$S_h = \frac{1 - S_{i0} - S_g}{1 - \frac{\rho_h^0(1-G)}{\rho_i^0}}, \quad S_i = S_{i0} - \frac{\rho_h^0}{\rho_i^0}(1-G)S_h. \quad (10)$$

Здесь через текущее значение газонасыщенности S_g однозначно определяются текущие величины гидратонасыщенности S_h и снегонасыщенности S_i .

Диффузионная кинетика гидратообразования

Пусть слой снега представляет собой сферические частицы льда с исходным радиусом a_{i0} . Будем полагать, что интенсивность гидратообразования лимитируется диффузией газа через гидратную корку, образующуюся на границе контакта лед – гидрат.

Рассмотрим некоторую одиночную гидратно-ледяную частицу сферической формы, с внешним радиусом a_{i0} и внутренним радиусом a_h ледяного ядра, изменяющимся в процессе образования гидрата из газа и снега. Текущее значение внутреннего радиуса a_h гидратной частицы определяется через текущее значение снегонасыщенности

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

Так как скорость образования гидрата определяется диффузией газа через образовавшийся гидратный слой между газом и снегом, то такой газ со средней плотностью ρ'_g в гидрате будем называть подвижным газом, не входящим в состав гидрата (диффундирующим газом). Запишем уравнение диффузии [14; 15]

$$\frac{\partial \rho'_g}{\partial t} = \frac{D_g}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \rho'_g}{\partial r} \right) \quad (a_h < r < a). \quad (11)$$

Квазистационарное решение уравнения (11), полагая, что $\partial \rho'_g / \partial t = 0$, при следующих граничных условиях

$$\rho'_g = \rho_{g(s)}, \quad r = a_{i0}; \quad \rho'_g = 0, \quad r = a_h, \quad (12)$$

имеет вид

$$\rho'_g = \frac{\rho_{g(s)}(r - a_h)}{r \left(1 - \frac{a_h}{a_{i0}} \right)}, \quad (13)$$

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

Запишем выражение для определения потока массы подвижного газа к поверхности контакта между льдом и гидратом, отнесенного к единице площади ледяного сферического ядра в виде [6]

$$j_g = -D_g \left(\frac{\partial \rho'_g}{\partial r} \right)_{a_h}. \quad (14)$$

Подставляя в (14) решение (13), получим выражение для интенсивности потребления газа, который идет на гидратообразование, отнесенной к единице площади ледяной частицы

$$j_g = \frac{D_g \rho_{g(s)}}{a_h \left(1 - \frac{a_h}{a_{i0}}\right)}.$$

Как показывает численный анализ, результаты, полученные с учетом уравнения диффузии в полном его виде, достаточно хорошо совпадают с его аналитическим решением [16].

Чтобы определить интенсивность расхода газа J_g , отнесенного на единицу объема, необходимо определить число ледяных сфер с радиусом a_{i0} (в единице объема) как

$$n = \frac{3S_{i0}}{4\pi a_{i0}^3}, \quad (15)$$

а также удельную площадь поверхности контакта, между фазами льда и гидрата в виде

$$S = 4\pi a_h^2 n. \quad (16)$$

Подставляя в выражение для потока массы (14) решение уравнения диффузии (13), с учетом количества ледяных сфер (15) и удельной площади поверхности контакта (16), получим выражение для интенсивности расхода газа, отнесенную на единицу объема

$$J_g = \frac{3S_{i0} D \rho_g^0}{a_{i0}^2 \left(\frac{a_{i0}}{a_h} - 1\right)}, \quad D = \frac{D_g \rho_{g(s)}}{\rho_g^0}. \quad (17)$$

Здесь D – эмпирический параметр, приведенный коэффициент диффузии для газа, отвечающий за кинетику образования гидрата.

Принятая в работе предельная схема образования гидрата описывает процесс перехода снега в состав гидрата путем введения лишь одного эмпирического параметра – приведенного коэффициента диффузии D . Рассматриваемая кинетика, с точки зрения описания качественной и количественной картины процесса образования гидратной частицы из газа и снега, довольно хорошо согласуется с экспериментальными данными и расчетами, проведенными в работах [18; 21–24].

Равновесный режим гидратообразования

Пренебрегая диффузионным сопротивлением, в выражении (17) будет иметь место равновесная по фазовым переходам $T = T_s(p)$ фильтрация. Это будет соответствовать предельному случаю, когда приведенный коэффициент диффузии стремится к бесконечности ($D \rightarrow \infty$). Следовательно, интенсивность фазовых переходов будет определяться из уравнения энергии (4).

Из уравнения сохранения масс для гидрата (2) интенсивность гидратообразования J_h в единице объема среды запишем как

$$J_h = \rho_h \frac{\partial S_h}{\partial t}. \quad (18)$$

Наибольший практический интерес представляют случаи, когда слагаемыми, отвечающими за конвективный и кондуктивный перенос тепла, можно пренебречь [14]. Тогда уравнение баланса тепла (4) с учетом (18) можно записать в следующем виде

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c T) = \rho_h l_h \frac{\partial S_h}{\partial t}. \quad (19)$$

Пренебрегая переменностью объемной теплоемкости ρc всей системы, получим

$$S_h = \frac{\rho c}{\rho_h l_h} (T_s(p) - T_0), \quad (p_0 \leq p \leq p_e). \quad (20)$$

Выражение (20) определяет гидратонасыщенность как функцию от текущего давления в области отрицательных значений температур ($T < T^{(0)}$).

Второе уравнение для сохранения массы газа системы (2), с учетом условия фазового равновесия (1), закона Дарси (6), выражения (19) и уравнения состояния газа (5), можно привести к виду

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{S_g p}{R_g T_s(p)} \right) + \frac{\rho c G}{l_h} \frac{\partial T_s(p)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p}{R_g T_s(p)} \frac{k_g}{\mu_g} \frac{\partial p}{\partial x} \right). \quad (21)$$

Отметим, что соответствующее значение распределения температуры связано с давлением условием фазового равновесия (1).

Уравнение сохранения масс для снега с учетом уравнения для газа системы (2) и соотношений (3) приведем к виду

$$\rho_i^0 \frac{\partial S_i}{\partial t} = -(1-G) \rho_h^0 \frac{\partial S_h}{\partial t},$$

которое на основе кинематического условия (9) запишется как

$$\frac{\partial S_g}{\partial t} = \left(\frac{\rho_h (1-G)}{\rho_i} - 1 \right) \frac{\partial S_h}{\partial t}. \quad (22)$$

Если в исходном состоянии ($t \leq 0$) гидратонасыщенность равна нулю ($S_h = 0$), а газонасыщенность равна исходной $S_g = S_{g0}$, а также, интегрируя выражение (22), получим соотношение для текущей газонасыщенности

$$S_g = S_{g0} - \left(1 - \frac{\rho_h (1-G)}{\rho_i} \right) S_h.$$

Предположим, что снег полностью перешел в состав гидрата, то есть в уравнении (8) $S_i = 0$, то получим выражения для определения максимальной гидратонасыщенности $S_{h(\max)}$

$$S_{h(\max)} = \frac{\rho_i^0}{\rho_h^0 (1-G)} S_{i0}. \quad (23)$$

Подставляя (23) в выражение (20), получим максимально возможный нагрев системы «газ + снег + гидрат» за счет тепла, выделяемого в результате гидратообразования

$$\Delta T_{(\max)} = \frac{\rho_h l_h}{\rho c} S_{h(\max)}, \quad (24)$$

где

$$\Delta T_{(\max)} = T_s(p_{(\max)}) - T_0.$$

Тогда значение давления, при котором снег полностью переходит в гидратное состояние $p_{(\max)}$, определим согласно выражению (1):

$$p_{(\max)} = p_0 \exp(\Delta T_{(\max)} / T_*).$$

Отметим, что давление нагнетаемого газа не должно превышать равновесного значения давления $p_s(T^{(0)})$, которое соответствует температуре плавления льда ($T^{(0)} = 0^{\circ}C$) ($p_e \leq p_s(T^{(0)})$). Иначе, для получения непротиворечивого решения, необходимо будет рассматривать область, насыщенную газом, гидратом и водой. Если значение давления нагнетаемого газа p_e меньше максимально возможного давления $p_{(\max)}$ ($p_e < p_{(\max)}$), то в массиве будет возникать зона, насыщенная газом, снегом и гидратом, то есть будет происходить частичное гидратообразование. Если давление нагнетаемого газа p_e больше максимально возможного $p_{(\max)}$ и при этом меньше равновесного значения $p_s(T^{(0)})$ ($p_{(\max)} < p_e \leq p_s(T^{(0)})$), что соответствует случаю полного гидратообразования, то возникнет подвижная фронтальная граница $x = x_{(n)}$, разделяющая массив на две области: область, примыкающая к левой границе $x = 0$, насыщенная фазами газа и гидрата, в которой снег полностью перешел в состав гидрата, и область, состоящая из снега, газа и гидрата. Следовательно, на подвижной границе $x = x_{(n)}$ должны выполняться следующие граничные условия:

$$x = x_{(n)} : p^{(1)} = p^{(2)} = p_{(\max)}, T^{(1)} = T^{(2)} = T_{(\max)}, -\frac{k_g}{\mu_g} \frac{\partial p^{(1)}}{\partial x} + \frac{k_g}{\mu_g} \frac{\partial p^{(2)}}{\partial x} = 0,$$

где верхние индексы (1) и (2) соответствуют двум областям.

Численная реализация

Образование гидрата по диффузионной кинетике

Рассмотрим процесс фильтрации газа в слое снега протяженностью x_0 ($0 \leq x \leq x_0$) в начальном состоянии, который насыщен газом метаном. В исходном состоянии давление p_0 и температура T_0 в слое снега удовлетворяют условиям фазового равновесия системы «газ + снег + гидрат». В некоторый момент времени ($t \geq 0$) через левую границу слоя снега ($x = 0$) происходит нагнетание газа при давлении p_e и температуре T_e , соответствующие условию гидратообразования.

Тогда начальные условия можно записать в виде

$$T = T_0, p_0 = p_s(T_0), S_i = S_{i0}, S_h = 0, S_g = 1 - S_{i0}, (t = 0, 0 \leq x \leq x_0). \quad (24)$$

Полагаем, что потоки массы и тепла через правую границу ($x = x_0$) отсутствуют [14; 16]

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0, \frac{\partial p}{\partial x} = 0, (t > 0, x = x_0). \quad (25)$$

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

$$T = T_e, p = p_e, (t > 0, x = 0). \quad (26)$$

Система уравнений (1)–(17) с начальными (24) и граничными условиями (25) и (26) была решена методом конечных разностей с использованием явной схемы [8].

Образование гидрата в равновесном режиме

Рассмотрим случай, когда начальное давление p_0 и температура T_0 находятся на линии фазового равновесия. Полагая, что температура нагнетаемого газа T_e равна равновесной температуре фазовых переходов $T_s(p_e)$ для давления p_e , тогда условия на левой границе ($x = 0$) запишем в виде

$$T = T_e = T_s(p_e), \quad p = p_e, \quad (t > 0, x = 0). \quad (27)$$

Уравнение (21) с начальными (24) и граничными условиями (25) и (27) решено также методом конечных разностей по явной схеме.

Результаты численных расчетов

Для теплофизических параметров системы «газ + снег + гидрат» 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), $\lambda_g = 0.03$ Вт/(м·К), $\lambda_i = 2.21$ Вт/(м·К), $\lambda_h = 0.5$ 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.

Значения параметров, входящие в условие фазового равновесия (1), принимались равными: $T_* = 30$ К, $T_{(s0)} = 263$ К, $p_{(s0)} = 1,86$ МПа [3; 4].

Величины, характеризующие исходное состояние системы «газ + снег», температура, давление и снегонасыщенность массива принимали значения: $T_0 = 200$ К, $p_0 = p_s(T_0) = 0,23$ МПа, $S_{i0} = 0,3$. Протяженность снежного слоя составляла $x_0 = 10$ м. Нагнетание газа происходило при температуре $T_e = 200$ К и давлении $p_e = 2,5$ МПа, соответствующих условиям образования гидрата.

На рисунке 1 показана динамика давления (а), температуры (б), гидратонасыщенности (в) и снегонасыщенности (г) в точке массива $x = 5$ м при различных начальных значениях снегонасыщенности. Из графика видно, что снег полностью переходит в состав гидрата, при этом увеличение исходной доли снега в массиве приводит к более интенсивному его переходу в состав гидрата, что обусловлено ростом потребления газа, необходимым для гидратообразования, при заданной интенсивности его нагнетания.

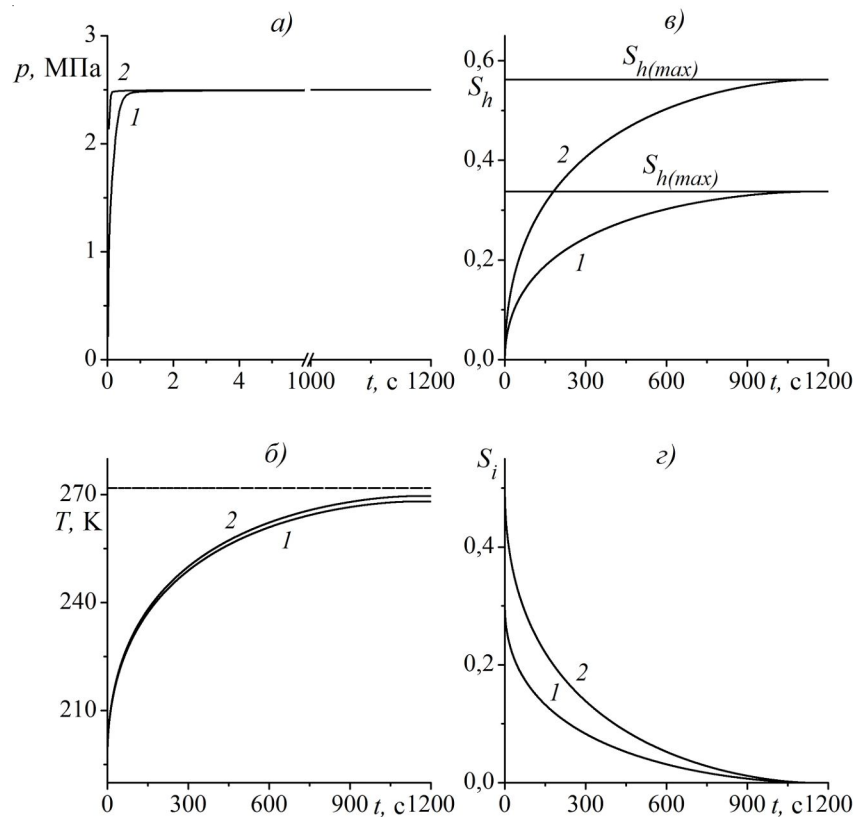


Рис. 1. Динамика давления, температуры, гидратонасыщенности и снегонасыщенности в точке $x = 5$ м при различных начальных значениях снегонасыщенности ($1 - S_{i0} = 0,3$ и $2 - S_{i0} = 0,5$)

На рисунке 2 показана динамика давления (*a*), температуры (*б*) и гидратонасыщенности (*в*) в точке $x = 5$ м при различной проницаемости массива. Справа представлены увеличенные фрагменты начального этапа образования гидрата. Линия 1 соответствует значению проницаемости $k_g = 10^{-9} \text{ м}^2$, а линия 2 – $k_g = 10^{-10} \text{ м}^2$. Установлено, что чем ниже значение проницаемости, тем интенсивнее происходит гидратообразование. Установлено, что при проницаемости $k_g = 10^{-10} \text{ м}^2$ давление в снежном массиве достигает граничного значения p_e практически одновременно с процессом полного гидратообразования.

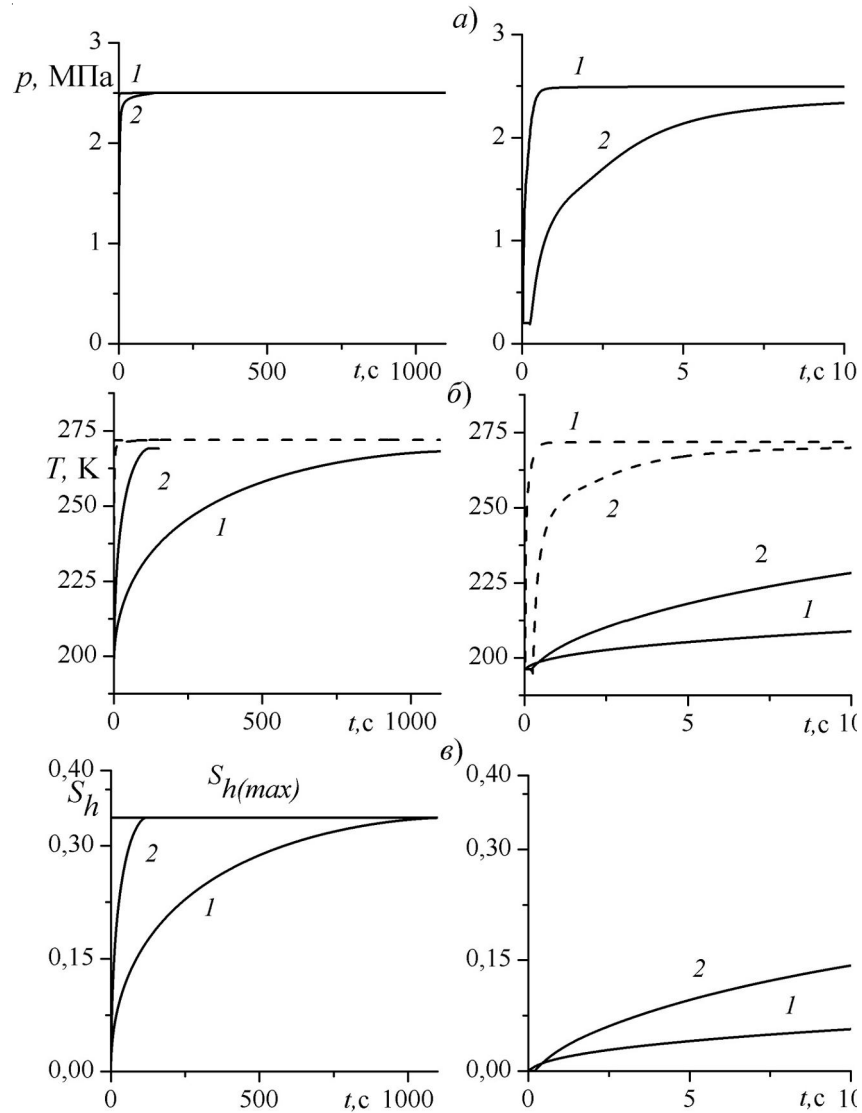


Рис. 2. Динамика давления, температуры и гидратонасыщенности в точке $x = 5$ м для диффузионного режима при различных значениях проницаемости газа (1 – $k_g = 10^{-9} \text{ м}^2$ и 2 – $k_g = 10^{-10} \text{ м}^2$)

На рисунке 3 представлена динамика давления (*a*), температуры (*б*) и гидратонасыщенности (*в*) в точке массива $x = 5$ м при отмеченных выше параметрах, определяющих начальное состояние снежного массива и нагнетаемого газа. Линии 1 и 2 соответствуют диффузионному режиму, линия 3 – равновесному режиму. В случае диффузионной схемы для приведенных коэффициентов диффузии были приняты следующие значения: $D = 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ (линия 1) и $D = 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ (линия 2). Часть фрагмента на первых секундах гидратообразования представлена справа. Интенсивность процесса образования гидрата характеризуется приведенным коэффициентом диф-

фузии D . Равновесный режим формально реализуется в том случае, когда приведенный коэффициент диффузии стремится к бесконечности. Из рисунка 3 следует, что с ростом D система стремится к равновесному по фазовым переходам режиму, что обеспечивает наиболее быстрый темп перехода снега в гидратное состояние.

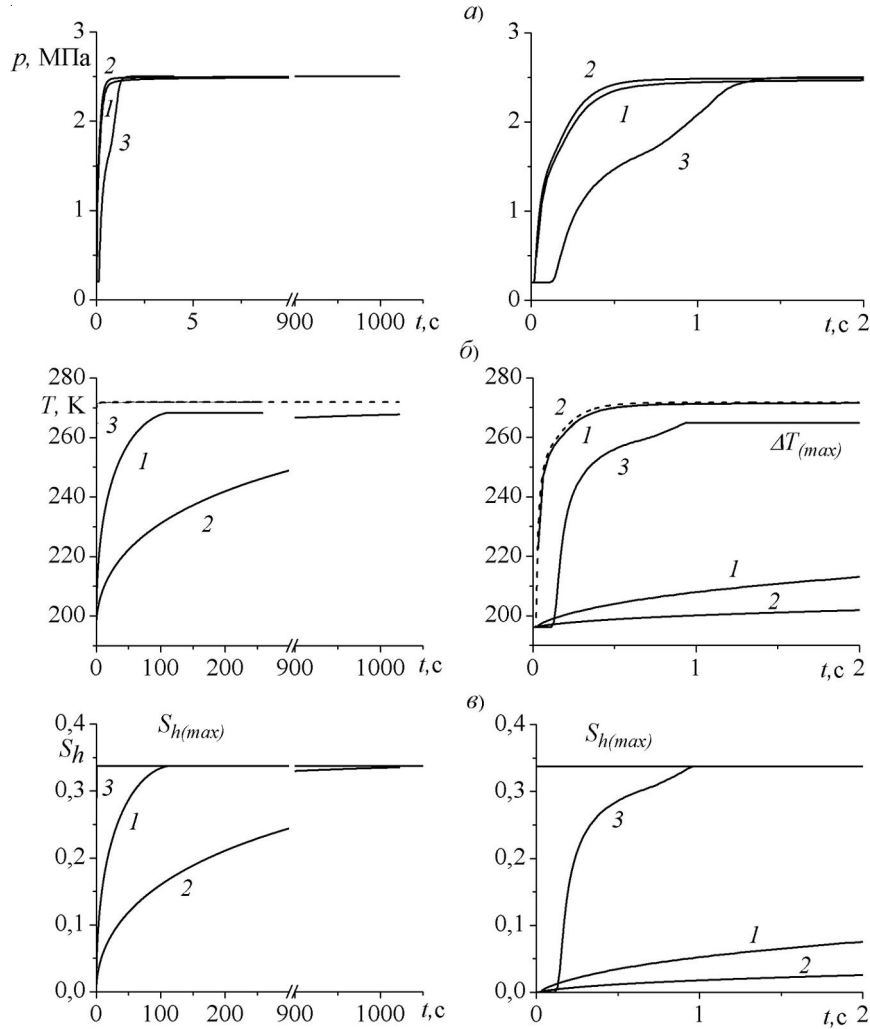


Рис. 3. Динамика давления, температуры и гидратонасыщенности в точке $x = 5 \text{ м}$ для диффузионного (линии 1 – $D = 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ и 2 – $D = 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$) и равновесного (линия 3) режимов

На рисунке 4 представлена аналогичная зависимость, что и на рисунке 1, при различных начальных значениях снегонасыщенности и проницаемости для равновесного режима. Начальная температура и давление принимались равными $T_0 = 200 \text{ К}$, $p_0 = p_s(T_0) = 0,23 \text{ МПа}$, нагнетание газа происходило при температуре $T_e = 272 \text{ К}$ и давлении $p_e = p_s(T_e) = 2,5 \text{ МПа}$. На рисунке линия 1 соответствует значению начальной снегонасыщенности $S_{i0} = 0,3$ и проницаемости $k_g = 10^{-9} \text{ м}^2$. Линия 2 характеризует динамику процесса гидратообразования при начальной снегонасыщенности $S_{i0} = 0,5$ и проницаемости $k_g = 10^{-9} \text{ м}^2$. Линия 3 соответствует значениям $S_{i0} = 0,3$ и $k_g = 10^{-10} \text{ м}^2$. Видно, что чем выше начальное значение снегонасыщенности, тем больше гидрата образуется в массиве. Из рисунка 4 следует, что в случае равновесного режима при более высоких значениях проницаемости увеличивается интенсивность гидратообразования. Видно, что при достижении давления $p_{(max)}$ возникает подвижная граница, разделяющая массив на две зоны: зона, насыщенная газом и гидратом, и зона, состоящая из снега, газа и гидрата. Следует отметить, что при достижении границей $x_{(n)}$ правой границы массива ($x = x_0$) процесс гидратообразования прекра-

щается, и в последующем будет происходить только изотермическая фильтрация газа, пока давление в массиве, насыщенном газом и гидратом, не принимает граничного значения давления p_e .

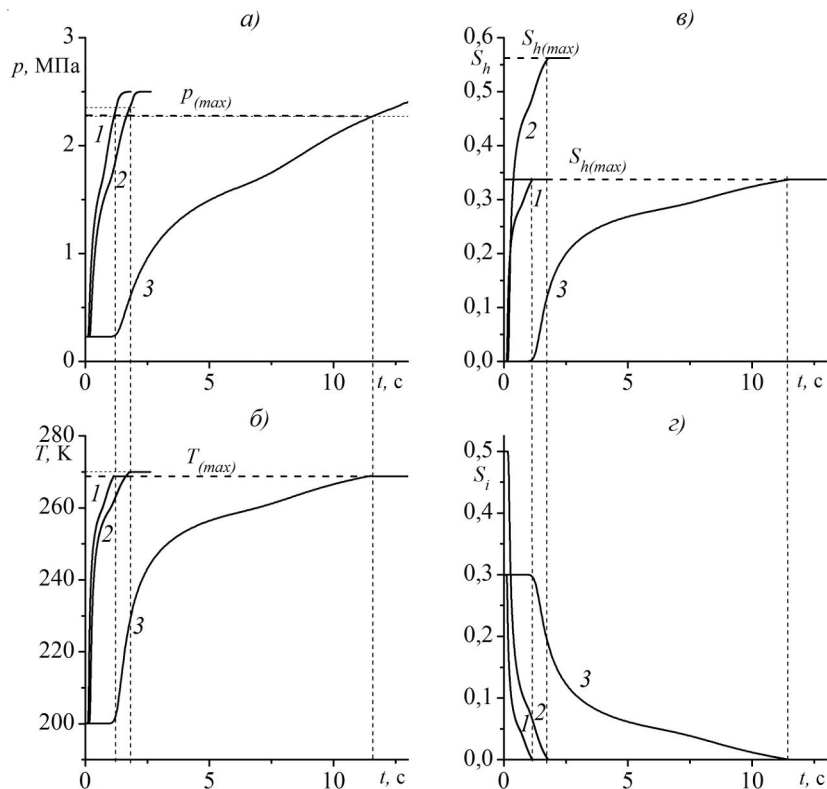


Рис. 4. Динамика давления, температуры, гидратонасыщенности и снегонасыщенности в снежном массиве для равновесного режима при различных начальных значениях снегонасыщенности ($1 - S_{i0} = 0,3$ и $2 - S_{i0} = 0,5$) и различной проницаемости газа ($1 - k_g = 10^{-9} \text{ м}^2$ и $3 - k_g = 10^{-10} \text{ м}^2$)

Заключение

В работе построена математическая модель нагнетания гидратообразующего газа в массив снега, который частично насыщен тем же газом. Определено, что процесс гидратообразования может протекать как в диффузионном, так и в равновесном режимах. Получена динамика давления, температуры, гидратонасыщенности в массиве, при полном переходе снега в гидратное состояние. Был проведен анализ влияния таких параметров, как исходная снегонасыщенность, проницаемость массива и приведенный коэффициент диффузии на процесс гидратообразования. Выявлено, что с увеличением начальной снегонасыщенности происходит интенсивный переход снега в гидратное состояние. Установлено, что с ростом приведенного коэффициента диффузии D система стремится к равновесному по фазовым переходам режиму, что обеспечивает наиболее быстрый темп перехода снега в гидратное состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Власов, В. А. Диффузионно-феноменологическая теория образования газового гидрата из ледяного порошка / В. А. Власов // Теоретические основы химической технологии. – 2012. – Т. 46, № 6. – С. 612–619.
2. Кузнецов, Ф. А. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований / Ф. А. Кузнецов, В. А. Истомина, Т. В. Родионова // Российский химический журнал. – 2003. – Т. 47, № 3. – С. 3–18.

3. Макогон, Ю. Ф. Гидраты природных газов / Ю. Ф. Макогон. – М. : Недра, 1974. – 208 с.
4. Мусакаев, Н. Г. Динамика образования гидратов при транспортировке природного газа / Н. Г. Мусакаев, Р. Р. Уразов, В. Ш. Шагапов // Теплофизика и аэромеханика. – 2006. – Т. 13, № 2. – С. 295–302.
5. Нагорный, В. П. Подземные хранилища углеводородов / В. П. Нагорный, В. М. Глоба. – Киев : Ин-т геофизики им. С.И. Субботина НАН Украины, 2014. – 287 с.
6. Нигматулин, Р. И. Динамика многофазных сред : в 2 ч. / Р. И. Нигматулин. – М. : Наука, 1987. – 464 с.
7. Оценка возможности захоронения углекислого газа в криолитозоне Западной Сибири / А. Д. Дучков, Л. С. Соколова, Д. Е. Аюнов, М. Е. Пермяков // Криосфера Земли. – 2009. – Т. 13, № 4. – С. 62–68.
8. Самарский, А. А. Теория разностных схем / А. А. Самарский. – М. : Наука, 1977. – 656 с.
9. Хасанов, М. К. Исследование режимов образования газогидратов в пористой среде, частично насыщенной льдом / М. К. Хасанов // Теплофизика и аэромеханика. – 2015. – Т. 22, № 2. – С. 255–266. – DOI: 10.1134/S0869864315020109.
10. Численное моделирование образования газогидрата в пористом пласте конечной протяженности при продувке его газом / В. Ш. Шагапов, М. К. Хасанов, И. К. Гималтдинов, М. В. Столповский // Прикладная механика и техническая физика. – 2011. – Т. 52, № 4. – С. 116–126.
11. Чувилин, Е. М. Экспериментальное изучение образования гидратов CO₂ в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород / Е. М. Чувилин, О. М. Гурьева // Криосфера Земли. – 2009. – Т. 13, № 3. – С. 70–79.
12. Шабаров, А. Б. Проектирование установки ускоренного роста газогидрата из ледяных частиц микронного размера в потоке газа / А. Б. Шабаров, М. Ю. Данько, А. В. Ширшова // Вестник Тюменского государственного университета. – 2011. – № 7. – С. 46–51.
13. Шагапов, В. Ш. Динамика образования и разложения гидратов в системах добычи, транспортировки и хранения газа / В. Ш. Шагапов, Н. Г. Мусакаев. – М. : Наука, 2016. – 240 с.
14. Шагапов, В. Ш. К теории образования газогидрата в частично водонасыщенной пористой среде при нагнетании метана / В. Ш. Шагапов, Г. Р. Рафикова, М. К. Хасанов // Теплофизика высоких температур. – 2016. – Т. 54, № 6. – С. 911–920.
15. Шагапов, В. Ш. К теории процесса гидратообразования в трубчатом реакторе при инъекции капель воды и газа / В. Ш. Шагапов, А. С. Чиглинцева, Г. А. Кунсбаева // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 1, Математика. Физика. – 2016. – № 1 (32). – С. 38–47. – DOI: <https://doi.org/10.15688/jvolsu1.2016.1.4>.
16. Шагапов, В. Ш. О квазистационарном решении уравнения диффузии газа в гидратном слое / В. Ш. Шагапов, А. С. Чиглинцева, Г. Р. Рафикова // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2017. – № 48. – С. 107–117.
17. Шагапов, В. Ш. Образование газогидрата в пористом резервуаре, частично насыщенном водой, при инъекции холодного газа / В. Ш. Шагапов, М. К. Хасанов, Н. Г. Мусакаев // Прикладная механика и техническая физика. – 2008. – Т. 49, № 3. – С. 137–150.
18. Шостак, Н. А. Факторы, влияющие на рост гидратов природных и нефтяных газов / Н. А. Шостак // Проблемы геологии и освоения недр : тр. XVIII Междунар. симп. им. акад. М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск, 2014. – Т. 2. – С. 142–144.
19. Bagherzadeh, S. A. Formation of methane nano-bubbles during hydrate decomposition and their effect on hydrate growth / S. A. Bagherzadeh, S. Alavi, J. Ripmeester, P. Englezos // The Journal of chemical physics. – 2015. – Vol. 142, № 21. – P. 214701-1–214701-8. – DOI: 10.1063/1.4920971V.142.2015.
20. Diffusion theory of formation of gas hydrate from ice powder without melting / W. Liu, Q. Li, Y. Song, L. Zhang, M. Yang, L. Wang, Y. Chen // Energy Procedia. – 2014. – № 61. – P. 513–522.
21. Formation of Porous Gas Hydrate from Ice Powders: Diffraction Experiments and Maltistage Model / D. K. Staykova, W. F. Kuhs, A. N. Salamatin, T. Hansen // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107, № 37. – P. 10299–10311. – DOI: 10.1021/jp027787v.
22. Kinetics of Hydrate Formation from Water Frost at Low Temperatures: Experimental Results and Theoretical Model / A. Falenty, G. Genov, T. C. Hansen, W. F. Kuhs, A. N. Salamatin // J. Phys. Chem. – 2011. – Vol. 115. – P. 4022–4032.
23. Kuhs, W. F. Formation of Methane Hydrate from Polydisperse Ice Powders / W. F. Kuhs, D. K. Staykova, A. N. Salamatin // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110, № 26. – P. 13283–13295. – DOI: 10.1021/jp061060f.
24. Wang, X. Kinetics of Methane Hydrate Formation from Polycrystalline Deuterated Ice / X. Wang, A. J. Schultz, Y. Halpern // J. Phys. Chem. A. – 2002. – Vol. 106, № 32. – P. 7304–7309. – DOI: 10.1021/jp025550t.

REFERENCES

1. Vlasov V.A. Phenomenological diffusion theory of formation of gas hydrate from ice powder [Diffusion-phenomenological theory of the formation of gas hydrate from ice powder]. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii*, 2012, vol. 46, no. 6, pp. 576-582.
2. Kuznetsov F.A., Istomin V.A., Rodionova T.V. Gazovye gidraty: istoricheskiy ekskurs, sovremennoe sostoyanie, perspektivy issledovaniy [Gas hydrates: a historical perspective, current status, and future research prospects]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2003, vol. 47, no. 3, pp. 3-18.
3. Makogon Yu.F. *Gidraty prirodnykh gazov* [Hydrates of natural gases]. Moscow, Nedra Publ., 1974. 208 p.
4. Musakaev N.G., Urazov R.R., Shagapov V.Sh. Dinamika obrazovaniya gidratov pri transportirovke prirodnogo gaza [Dynamics of formation of hydrates during transport of natural gas]. *Teplofizika i aeromekhanika*, 2006, vol. 13, no. 2, pp. 295-302.
5. Nagorny V.P., Globa V.M. Podzemnye khranilishcha uglevodorodov [Underground storage of hydrocarbons]. Kiev, In-t geofiziki im. S.I. Subbotina NAN Ukrainy, 2014. 287 p.
6. Nigmatullin R.I. *Dinamika mnogofaznykh sred: v 2 chastyakh* [The Dynamics of Multiphase Media: in 2 Parts]. Moscow, Nauka Publ., 1987. 464 p.
7. Duchkov A.D., Sokolova L.S., Ayunov D.E., Permyakov M.E. Otsenka vozmozhnosti zakhroneniya uglekislogo gaza v kriolitozone Zapadnoy Sibiri [Evaluation of possible burial of carbon dioxide in the permafrost zone of Western Siberia]. *Kriosfera Zemli*, 2009, vol. 13, no. 4, pp. 62-68.
8. Samarskiy A.A. *Teoriya raznostnykh skhem* [The Theory of Difference Schemes]. Moscow, Nauka Publ., 1977. 656 p.
9. Khasanov M.K. Investigation of regimes of gas hydrate formation in a porous medium, partially saturated with ice [The study of condition of the formation of gas hydrates in a porous medium partially saturated with ice]. *Teplofizika i aeromekhanika*, 2015, vol. 22, no. 2, pp. 245-255. DOI: 10.1134/S0869864315020109.
10. Shagapov V.Sh., Khasanov M.K., Gimaltdinov I.K., Stolpovskiy M.V. Chislennoe modelirovanie obrazovaniya gazogidrata v poristom plaste konechnoy protyazhennosti pri produvke ego gazom [Numerical simulation of the gas hydrate formation in a porous layer of finite extent when it is injected gas]. *Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika*, 2011, vol. 52, no. 4, pp. 116-126.
11. Chuvilin E.M., Gur'eva O.M. Eksperimental'noe izuchenie obrazovaniya gidratov SO₂ v porovom prostranstve promerzayushchikh i merzlykh porod [Experimental study of the formation of CO₂ hydrates in the pore space of the freezing and frozen rocks]. *Kriosfera Zemli*, 2009, vol. 13, no. 3, pp. 70-79.
12. Shabarov A.B., Dan'ko M. Yu., Shirshova A.V. Proektirovanie ustanovki uskorenno rosta gazogidrata iz ledyanykh chastits mikronnogorazmera v potoke gaza [The design of the plant accelerated the growth of hydrate from ice particles microresonator in the gas flow]. *Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2011, no. 7, pp. 46-51.
13. Shagapov V.Sh., Musakaev N.G. *Dinamika obrazovaniya i razlozheniya gidratov v sistemakh dobychi, transportirovki i khraneniya gaza* [Dynamics of formation and decomposition of hydrates in the systems of production, transportation and storage of gas]. Moscow, Nauka Publ., 2016. 240 p.
14. Shagapov V.Sh., Rafikova G.R., Khasanov M.K. K teorii obrazovaniya gazogidrata v chastichno vodonasyshchennoy poristoy srede pri nagnetanii metana [The theory of the formation of hydrate in partially water-saturated porous medium when injecting methane]. *Teplofizika vysokikh temperatur*, 2016, vol. 54, no. 6, pp. 911-920.
15. Shagapov V.Sh., Chiglintseva A.S., Kunsbaeva G.A. K teorii protsessa gidratoobrazovaniya v trubchatom reaktore pri inzhektsii kapel' vody i gaza [On the theory of hydrate formation in the tubular reactor at the injection of water droplets and gas]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2016, no. 1 (32), pp. 38-47.
16. Shagapov V.Sh., Chiglinseva A.S., Rafikova G.R. O kvazistacionarnom reshenii uravneniya diffuzii gaza v gidratnom sloe [On the quasi-stationary solution of the gas diffusion equation in the hydrate layer]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mehanika*, 2017, no. 48, pp. 107-117.
17. Shagapov V.Sh., Khasanov M.K., Musakaev N.G. Obrazovanie gazogidrata v poristom rezervuare, chastichno nasyshchennoy vodoy, pri inzhektsii kholodnogo gaza [The gas hydrate formation in porous reservoir partially saturated water, with injection of cold gas]. *Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika*, 2008, vol. 49, no. 3, pp. 137-150.
18. Shostak N.A. Faktory, vliyayushchie na rost gidratov prirodnykh i neftyanykh gazov [Factors influencing the growth of hydrates of natural and oil gas]. *Problemy geologii i osvoeniya nedr: tr. XVIII Mezhdunar. simp. im. akad. M.A. Usova studentov i molodykh uchenykh* [Problems of Geology and mineral exploration: Proc. XVIIth Int. Symp. of academician M. A. Usova of students and young scientists]. Tomsk, 2014, vol. 2, pp. 142-144.

19. Bagherzadeh S.A., Alavi S., Ripmeester J., Englezos P. Formation of methane nano-bubbles during hydrate decomposition and their effect on hydrate growth. *The Journal of chemical physics*, 2015, vol. 142, no. 21, pp. 214701-1-214701-8. DOI: 10.1063/1.4920971V.142.2015.
20. Liu W., Li Q., Song Y., Zhang L., Yang M., Wang L., Chen Y. Diffusion Theory of Formation of Gas Hydrate From Ice Powder Without Melting. *Energy Procedia*, 2014, no. 61, pp. 513-522.
21. Staykova D.K., Kuhs W.F., Salamatin A.N., Hansen T. Formation of Porous Gas Hydrate from Ice Powders: Diffraction Experiments and Maltistage Model. *J. Phys. Chem. B*, 2003, vol. 107, no. 37, pp. 10299-10311. DOI: 10.1021/jp027787v.
22. Falenty A., Genov G., Hansen T.C., Kuhs W.F., Salamatin A.N. Kinetics of Hydrate Formation from Water Frost at Low Temperatures: Experimental Results and Theoretical Model. *J. Phys. Chem C.*, 2011, vol. 115, no. 10, pp. 4022-4032.
23. 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, pp. 13283-13295. DOI: 10.1021/jp061060f.
24. Wang X., Schultz A.J., Halpern Y. Kinetics of Methane Hydrate Formation from Polycrystalline Deuterated Ice. *J. Phys. Chem. A*, 2002, vol. 106, no. 32, pp. 7304-7309. DOI: 10.1021/jp025550t.

THE PROBLEM OF THE FORMATION OF HYDRATE IN THE LAYER OF SNOW AT THE INJECTION OF COLD GAS

Vladislav Shaihulagzamovich Shagapov

Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan,
Professor, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Chief Researcher,
Institute of Mechanics named after R.R. Mavlyutin, Ufa Scientific Center, RAS
Prosp. Oktyabrya, 71, 450054 Ufa, Russian Federation;
Chief Researcher, Kazan Scientific Center, RAS
Shagapov@rambler.ru
Lobachevskogo St., 2/31, 420111 Kazan, Russian Federation

Angelina Sergeevna Chiglintseva

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, Senior Researcher,
Institute of Mechanics named after R.R. Mavlyutin, Ufa Scientific Center, RAS
Prosp. Oktyabrya, 71, 450054 Ufa, Russian Federation;
Associate Professor, Department of Physics, Ufa State Oil Technical University
changelina@rambler.ru
Kosmonavtov St., 1, 450062 Ufa, Russian Federation

Svetlana Vladimirovna Belova

Teacher of College, BirsK Branch of the Bashkir State University
svetlanav.86@mail.ru
Internatsionalnaya St., 10, 452453 BirsK, Russian Federation

Abstract. In recent years, the most pressing is the technology of underground gas storage. It is known that the world geological reserves contain large volumes of gas in the composition of natural hydrates, amounting to $2 \cdot 10^{16} \text{ m}^3$. So in natural conditions, for example, in underground deposits, it is possible to create gas hydrate repositories with a gas that is conserved in them. Thus, gas in gas-hydrate storage facilities will take much less volume, since 1 m^3 of gas hydrate contains up to 180 m^3 of gas. In this regard, of great interest is the study of the hydrate formation process in the so-called ice-cold reservoirs representing gas storage facilities located in permafrost. The technology of underground gas conservation in conditions of gas hydrate stability will ensure a high level of safety of gas storage and transportation without requiring large economic costs.

The paper presents a mathematical model of the methane hydrate formation process when a cold gas is injected into a snow layer in the initial state saturated with the same gas. Some limiting diffusion scheme of hydrate formation, is considered, according to which the intensity of hydrate formation is limited by the diffusion of gas through the hydrate crust formed between snow and gas upon their contact. The equilibrium regime is formally implemented in the case when the diffusion coefficient tends to infinity. The obtained system of equations with initial and boundary conditions is solved by finite difference method using explicit scheme.

As a result of the numerical study are obtained, the dynamics of pressure, temperature, hydration and snow saturation in cases of diffusion and equilibrium schemes. It is shown that the initial values of snow saturation, pressure, gas permeability and reduced diffusion coefficient have a significant influence on the intensity of the process of complete hydrate formation. It was found that with the increase of the reduced diffusion coefficient, the process of hydrate formation taking into account diffusion kinetics tends to an equilibrium regime. It is established that a more intensive growth of hydration saturation is implemented in the equilibrium regime.

Key words: cold gas, snow, “gas + snow” system, injection, snow saturated, filtration, gas diffusion.