

ТЕППОФИЗИКА И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА

© В. Ш. ШАГАПОВ, А. С. ЧИГЛИНЦЕВА, А. А. РУСИНОВ

Бирский филиал Башкирского государственного университета
shagapov@rambler.ru, changelina@rambler.ru, irtysh2009@mail.ru

УДК 532.546

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТНЫХ ЧАСТИЦ В СТОЯЧЕЙ ВОДЕ*

THE FEATURES OF HYDRATE PARTICLES FORMATION IN STILL WATER

В работе предложена теоретическая модель процесса миграции метановых пузырьков в воде при термобарических условиях образования гидрата. Получены и проанализированы численные решения для двух предельных случаев, когда скорость образования гидратной корки на поверхности пузырька лимитируется интенсивностью отвода тепла, выделяющегося в процессе гидратообразования, окружающей жидкостью, или диффузией газа. Сопоставительный анализ численных результатов показал, что схема диффузионного переноса газа через гидратную корку является предельной, дающей наиболее медленный темп роста газогидратной частицы. Из условий наилучшего согласования теоретических и опытных данных по изменению радиуса газогидратной частицы получены численные оценки для значений приведенного коэффициента диффузии газа через гидратную корку. Изучены особенности скорости миграции, а также распределения радиуса и объемного содержания систем газогидратных пузырьков.

The paper presents a theoretical model of the process of migration of methane bubbles in water at temperature and pressure conditions for hydrate formation. Numerical solutions for the two limiting cases have been obtained and analyzed. These cases are when the rate of formation of hydrated shell on the surface of the bubble is limited by the intense heat released

* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части госзадания № 2569.

during hydrate formation, the surrounding liquid, or gas diffusion. Comparative analysis of the numerical results have proved that the scheme diffusive transport of gas through the hydrate shell is a limit, which gives the slowest rate of growth of gas hydrate particles. Numerical estimates for the values of the reduced diffusion coefficient of gas through the hydrate shell can be obtained from the best agreement between the theoretical and experimental data on the change in radius of gas hydrate particles. The feature of the migration rate, as well as the distribution of the radius and the volume content of bubbles of gas hydrate systems have been studied.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Газовые пузырьки, диффузия, теплоотвод, миграция, гидратообразование.

KEY WORDS. Gas bubbles, diffusion, heat removal, gas springs, migration, hydrate formation.

Введение. Согласно наблюдениям, в Мировом океане происходят непрерывные выбросы газовых пузырьков, появление которых может быть следствием как природного характера, так и техногенного [1-4]. Современные исследования показали, что выходы метановых пузырьков сопровождаются образованием гидрата на их поверхности [1-3]. Поскольку средняя температура глубинных вод океана составляет 3-4°C [3], то условия стабильности гидрата метана реализуются на глубинах свыше 400 м. Поэтому в случаях, когда источники газа находятся ниже такой глубины, миграция пузырьков должна сопровождаться образованием гидрата, что наблюдалось в опытах, описанных в работах [5; 7]. Анализ опытных данных показал существование различных механизмов формирования гидратной корки. Это объясняется тем, что скорость образования гидрата зависит от начальных условий всплытия пузырьков, качества и состояния воды, «чистоты» гидратообразующего газа, а также наличия солей и капиллярных добавок в воде [8; 9] и воздействия ударными волнами на газо-жидкостные среды [10]. Среди большого числа возможных механизмов в данной работе были рассмотрены две предельные схемы. Согласно первой схеме, газогидратная корка является достаточно рыхлой, при этом интенсивность образования гидрата определяется лишь способностью окружающей частицы воды отводить выделившееся тепло [11; 12]; согласно второй — интенсивность гидратообразования лимитируется диффузией метана к внешней поверхности газогидратной частицы [6; 11; 12].

Постановка задачи и основные уравнения. Рассмотрим процесс миграции систем газовых пузырьков в условиях образования гидрата. Полагаем, дно водоема является источником газа, из которого с некоторым известным массовым расходом M_g , отнесенным на единицу площади, выделяются метановые пузырьки.

Пусть n — число сферических включений в единице объема. Дроблением и слипанием частиц, поднимающихся со скоростью W , будем пренебрегать. Тогда уравнение сохранения их числа:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial nw}{\partial z} = 0 . \quad (1)$$

Запишем уравнения сохранения масс для пузырьков и несущей воды:

$$\frac{\partial \alpha_{gh} \rho_{gh}^0}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_{gh} \rho_{gh}^0 w}{\partial z} = n J_l, \quad (2)$$

$$\frac{\partial (1 - \alpha_{gh}) \rho_l^0}{\partial t} + \frac{\partial (1 - \alpha_{gh}) w_l \rho_l^0}{\partial z} = -n J_l, \quad (3)$$

$$(J_l = (1 - G) J_h), \quad \alpha_{gh} = \frac{4}{3} \pi a_{gh}^3 n,$$

где w_l — скорость воды;

J_h и J_l — интенсивности образования гидрата и расхода воды, отнесенные для одного включения;

α_{gh} — объемное содержание пузырьков;

a_{gh} — радиус газогидратного пузырька;

ρ_{gh}^0 — средняя плотность газогидратного пузырька;

G — массовое содержание газа в гидрате.

Уравнения импульсов для газогидратных пузырьков и для жидкости в безынерционном приближении могут быть записаны в виде [13]:

$$-\alpha_{gh} \frac{\partial p}{\partial z} - n f - \alpha_{gh} \rho_{gh}^0 g = 0, \quad (4)$$

$$-(1 - \alpha_{gh}) \frac{\partial p}{\partial z} + n f - (1 - \alpha_{gh}) \rho_l^0 g = 0, \quad (5)$$

$$(w = w_k - w_l), \quad f = C_l \frac{\rho_l^0 w^2 \pi a_{gh}^2}{2}, \quad C_l = \frac{24}{\text{Re}} (1 + 0,021 \text{Re}), \quad \text{Re} = \frac{2 a_{gh} \rho_l^0 w}{\mu_l}.$$

Скорость миграции пузырька относительно жидкости запишется как

$$w = \sqrt{\frac{48 a_{gh}}{9} (1 - \alpha_{gh}) g (1 - \rho_{gh}^0 / \rho_l^0) + \frac{144 v_l^2}{a_{gh}^2} - \frac{12 v_l}{a_{gh}}}. \quad (6)$$

Уравнение для изменения температуры жидкости за счет температурного «следа» пузырьков, возникающего при гидратообразовании:

$$\rho_l^0 c_l (1 - \alpha_{gh}) \left(\frac{\partial T_l}{\partial t} + w_l \frac{\partial T_l}{\partial z} \right) = n Q, \quad Q = 4 \pi a_{gh}^2 q, \quad (7)$$

где Q и q — потоки тепла от одного включения и с единицы площади его поверхности. Жидкость — несжимаема, а газ — калорически совершенный:

$$\rho_l^0 = \text{const}, \quad p_g = \rho_g^0 R_g T. \quad (8)$$

Полагаем, что газогидратные пузырьки состоят из газового ядра радиусом a_g и гидратной «скорлупы». Тогда его средняя плотность — ρ_{gh}^0 :

$$\rho_{gh}^0 = \frac{a_g^3 \rho_g^0 + (a_{gh}^3 - a_g^3) \rho_h^0}{a_{gh}^3}. \quad (9)$$

В газогидратном пузырьке газ содержится как в свободном состоянии, так и в составе гидрата, тогда условие постоянства массы газа:

$$\frac{4}{3} \pi a_g^3 \rho_g^0 + \frac{4}{3} \pi (a_{gh}^3 - a_g^3) G \rho_h^0 = \frac{4}{3} \pi a_{g0}^3 \rho_{g0}^0. \quad (10)$$

Интенсивность гидратообразования в случае теплообмена с окружающей водой. Согласно первой схеме, полагаем, что температура пузырька прослеживает за равновесной температурой фазовых переходов. При этом тепловой поток от газогидратной частицы в окружающую воду, обусловленный перепадом температуры $\Delta T_s = T(p) - T_l$, определяет рост массы гидрата в частице. Тогда интенсивность потока тепла равна [14]:

$$q = \beta(T_{hs} - T_l), \quad \beta = \frac{\lambda_l \text{Nu}}{2a_{gh}}, \quad (11)$$

$$\text{Nu} = 2 + 0,46 \text{Re}^{0,55} \text{Pr}^{0,33}, \quad \text{Pr} = \frac{\mu_l c_l}{\lambda_l}, \quad \text{Re} = \frac{2a_{gh} \rho_l^0 w}{\mu_l},$$

где T_{hs} — температура поверхности пузырька. Тогда интенсивность образования гидрата и отвод тепла от поверхности пузырька жидкостью должны быть связаны условием теплового баланса:

$$J_h = Q/l_h, \quad (12)$$

где l_h — удельная теплота образования гидрата.

Температура газогидратного пузырька T_{hs} однородна и равна равновесной температуре гидрата $T_s(p)$ [15]:

$$T_s(p) = T_{h0} + T_* \ln(p/p_{h0}). \quad (13)$$

Интенсивность гидратообразования в случае диффузионного переноса газа через гидратную корку. Согласно второй схеме, считаем, что температура пузырька прослеживает за температурой окружающей воды. Запишем уравнение диффузии газа через гидратную корку:

$$\frac{\partial \rho'_g}{\partial t} = \frac{D_g}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \rho'_g}{\partial r} \right) \quad (a_g < r < a_{gh}), \quad (14)$$

которое удовлетворяет следующим граничным условиям:

$$\rho'_g = \rho_{g(s)} \text{ и } \rho'_g = 0, \quad (15)$$

где ρ'_g — средняя плотность свободного газа в твердом гидрате, D_g — коэффициент диффузии газа через гидратную корку.

Квазистационарное решение уравнения (14) принимает вид:

$$\rho'_g = \frac{\rho_{g(s)}(1/r - 1/a_{gh})}{(1/a_g - 1/a_{gh})}. \quad (16)$$

Диффузионный приток газа к внешней поверхности гидратной корки:

$$j_g = -D_g \left(\frac{\partial \rho'_g}{\partial r} \right) \Big|_{r=a_{gh}}. \quad (17)$$

Используя решение (17), можем получить:

$$j_g = \frac{\rho_{g(s)} D_g}{(1/a_g - 1/a_{gh}) a_{gh}^2}, \quad j_h = \frac{D^* \rho_g^0}{G(1/a_g - 1/a_{gh}) a_{gh}^2}, \quad (18)$$

где $D^* = \rho_{g(s)} D_g / \rho_g^0$ — приведенный коэффициент диффузии газа.

Оценка коэффициента диффузии для газа при сравнении численных результатов с экспериментом. Для реализации второй схемы гидратообразования необходимо значение приведенного коэффициента диффузии. Для его определения был проведен сравнительный анализ с экспериментальными данными, представленными в работах [5; 7] для случая всплытия одиночного газового пузырька в условиях стабильности гидрата (рис. 1). Начальная глубина, с которой всплывает газовый пузырек, — $h = 800$ м; значение начального радиуса составляет $a_{g0} = 1,8$ мм. Выявлено, что наилучшее совпадение результатов теоретической модели с опытными данными происходило при коэффициенте $D^* = 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Полученное нами значение носит оценочный характер, порядок которого согласуется со значениями, приведенными в работах [6; 11; 16].

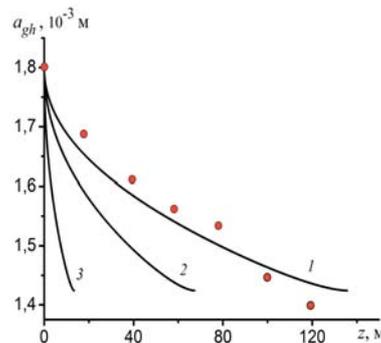


Рис. 1. Динамика радиуса одиночного газогидратного пузырька при различных приведенных коэффициентах диффузии: 1 — $D^* = 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, 2 — $D^* = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, 3 — $D^* = 5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Точки — экспериментальные данные

Результаты расчетов. На рис. 2 представлена эволюция полей объемного содержания и радиуса газогидратных частиц в случае, когда темп образования гидрата лимитируется: а) теплосъемом и б) диффузией газа через гидратную корку. Для глубины дна и объемного содержания пузырьков приняты значения $h = 1800$ м и $\alpha_{gh0} = 10^{-3}$. Из графиков видно, что со временем устанавливается квазистационарная картина в виде волны типа «ступенька» для параметров дисперсной системы. Для участка течения, примыкающего ко дну, имеем поток газовых пузырьков в более теплой жидкости, нагретой на величину $\Delta T = T_s(p) - T_0$ за счет выделения тепла при гидратообразовании. Например, для данной глубины равновесная температура $T_s(p) = 290,5$ К, а максимально возможный перепад температуры составляет $\Delta T \approx 16$ К.

В квазистационарном приближении можно определить скорость D волны, в которой газопырьки a_0 переходят в гидратные частицы:

$$D = \frac{M_g l_h}{G \rho_l^0 c_l \Delta T} \quad (19)$$

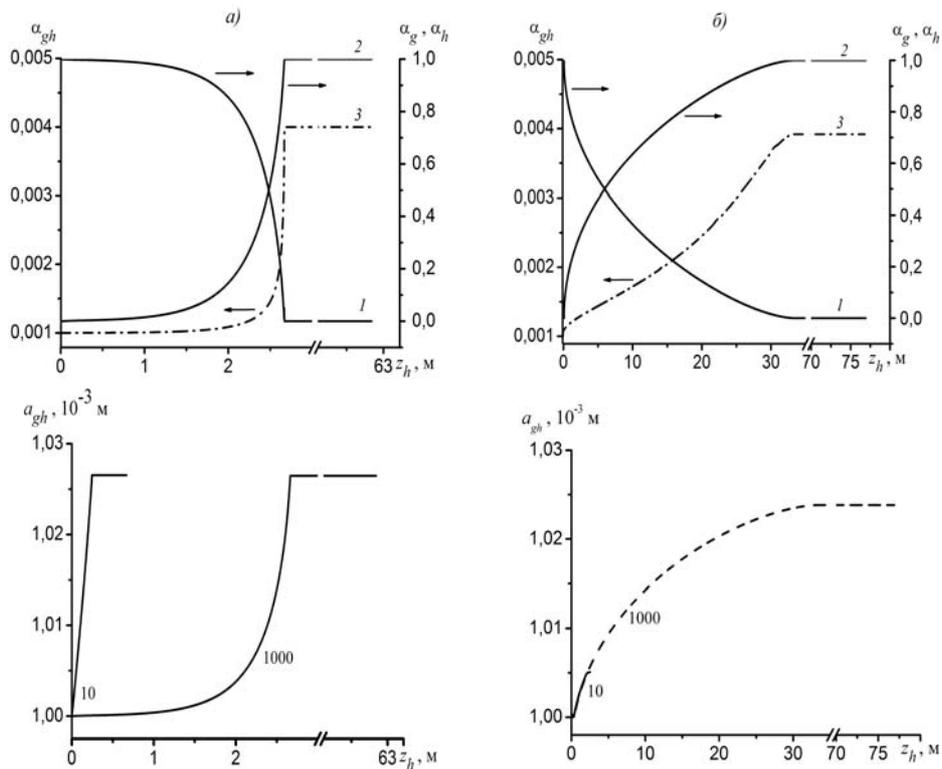


Рис. 2. Эволюция полей:
 объемного содержания газа (линия 1) и гидрата (линия 2)
 в составе пузырьков, газогидратных частиц (линия 3)
 в момент времени 1000 с, радиуса газогидратных пузырей
 в случае схемы а) теплосъема и б) диффузии газа

Согласно полученным результатам, скорость волны в случае схемы тепло-съемки составляет $2,5 \cdot 10^{-3}$ м/с, а в случае диффузии газа через гидратную корку — $3 \cdot 10^{-2}$ м/с.

По полученным результатам расчетов видно, что характерные расстояния пробега миллиметровых газогидратных частиц до полного перехода их в гидратное состояние в случае, когда темп гидратообразования определяется отводом тепла от поверхности пузырьков жидкостью, составляют десятки метров, а в случае диффузии газа через гидратную корку — доли метров. Экспериментальные данные [7] показывают, что газовые пузырьки при всплытии в морской воде превращаются в гидратные частицы, «пробегая» при этом около десятка метров. Поэтому схему, когда интенсивность образования гидрата определяется съемом тепла жидкостью с поверхности газогидратных частиц, следует рассмотреть как предельный случай, дающий наиболее высокий темп гидратообразования. Данный случай может наблюдаться в лабораторных условиях в зависимости от качества воды и содержащихся в ней примесных частиц. В морской же воде интенсивность гидратообразования может значительно усиливаться при внедрении физико-химических добавок [9], а также из-за волновых воздействий на газо-жидкостные потоки [10].

Заключение. Построена теоретическая модель процесса миграции метановых пузырьков в стоячей воде при термобарических условиях образования гидрата. Предложены два возможных механизма, определяющие кинетику гидратообразования в процессе всплытия газовых пузырьков: скорость образования гидратной корки на поверхности пузырька лимитируется интенсивностью отвода тепла, выделяющегося в процессе гидратообразования, окружающей жидкостью или диффузией газа через гидратную корку. Установлено, что схема, когда скорость образования гидрата определяется интенсивностью отвода тепла жидкостью, является предельной, реализующей наибольший темп образования гидрата. Показано, что при фиксированном массовом расходе газа со дна водоема устанавливается квазистационарная картина в виде волны типа «ступенька» для параметров всплывающей газогидратной дисперсной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sauter E. J. et al. Methane discharge from a deep-sea submarine mud volcano into the upper water column by gas hydrate-coated methane bubbles // *Earth and Planetary Science Letters*. 2006. № 243 (3-4). Pp. 354-365.
2. Maksimov A. O., Sosedko E. V. Dynamics of sea bubbles covered by a hydrate skin // XVI Session of the Russian Acoustical Society, Moscow, November 14-18, 2005. М., 2005. Pp. 459-462.
3. Егоров А. В., Нигматулин Р. И., Рожков А. Н. Переход глубоководных метановых пузырей в твердые гидратные формы // Препринт ИПМех РАН № 1038. 2013. 34 с.
4. Greinert J. et al. 1300-m-high rising bubbles from mud volcanoes at 2080 m in the Black Sea: Hydroacoustic characteristics and temporal variability // *Earth and Planetary Science Letters*. 2006. № 244. Pp. 1-15.

5. McGinnis D. F. et al. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? // Journal of geophysical research. 2006. Vol. 111. Pp. 382-386.
6. Макогон Ю. Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.
7. Rehder G. et al. Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean // Geophysical research letters. 2002. № 29. Pp. 21-24.
8. Истомин В. А., Якушев В. С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.
9. Мельников В. П., Нестеров А. Н. Применение ПАВ в технологиях транспорта и хранения природного газа в форме газогидратов // Фундаментальные проблемы разработки нефтегазовых месторождений, добычи и транспортировки углеводородного сырья. Тюмень, 2004. С. 98-108.
10. Донцов В. Е., Накоряков В. Е., Чернов А. А. Ударные волны в воде с пузырьками фреона-12 с образованием гидрата газа // Прикладная механика и техническая физика. 2007. Т. 48. № 3. С. 58-75.
11. Gumerov N. A., Chahine G. L. Dynamics of bubbles in conditions of gas hydrate formation // Fluid Dynamics. 1992. № 5. Pp. 664-669.
12. Luo Y.-T., Zhu J.-H. Study on the kinetics of hydrate formation in a bubble column. // Chemical Engineering Science. 2007. № 62. Pp. 1000-1009.
13. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. Т. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
14. Кутепов А. М., Полянин А. Д., Запрянов З. Д., Вязьмин А. В. Химическая гидродинамика: справочное пособие. М.: Квантум, 1996. 336 с.
15. Шагапов В. Ш., Чиглинцева А. С., Сыртланов В. Р. О возможности вымывания газа из газогидратного массива посредством циркуляции теплой воды // Прикладная механика и техническая физика. 2009. Т. 50. № 4. С. 100-111.
16. Шабаров А. Б., Ширшова А. В., Данько М. Ю., Комиссарова Н. С. Экспериментальное исследование газогидратообразования пропан-бутановой смеси // Вестник Тюменского государственного университета. 2009. № 6. С. 73-82.

REFERENCES

1. Sauter, E. J. et al. Methane discharge from a deep-sea submarine mud volcano into the upper water column by gas hydrate-coated methane bubbles // Earth and Planetary Science Letters. 2006. № 243 (3-4). Pp. 354-365.
2. Maksimov, A. O., Sosedko, E. V. Dynamics of sea bubbles covered by a hydrate skin // XVI Session of the Russian Acoustical Society, Moscow, November 14-18, 2005. М., 2005. Pp. 459-462.
3. Egorov, A. V., Nigmatulin, R. I., Rozhkov, A. N. Perekhod glubokovodnykh metanovykh puzyrej v tverdye gidratnye formy // Preprint IPMekh RAN № 1038. 2013. 34 p.
4. Greinert, J. et al. 1300-m-high rising bubbles from mud volcanoes at 2080 m in the Black Sea: Hydroacoustic characteristics and temporal variability // Earth and Planetary Science Letters. 2006. № 244. Pp. 1-15.
5. McGinnis, D. F. et al. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? // Journal of geophysical research. 2006. Vol. 111. Pp. 382-386.
6. Makogon, Yu. F. Gidraty prirodnykh gazov. М.: Nedra, 1974. 208 p.
7. Rehder G et al. Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean // Geophysical research letters. 2002. № 29. Pp. 21-24.

8. Istomin, V. A., Yakushev, V. S. Gazovie gidraty v prirodnykh usloviyakh. M.: Nedra, 1992. 236 p.
9. Mel'nikov, V. P., Nesterov, A. N. Primenenie PAV v tekhnologiyakh transporta i khraneniia prirodnogo gaza v forme gazogidratov // Fundamental'nye problemy razrabotki neftegazovykh mestorozhdeniy, dobichi i transportirovki uglevodorodnogo syr'ya. 2004. Pp. 98-108.
10. Dontsov, V. E., Nakoryakov V. E., Chernov A. A. Udarnye volny v vode s puzyr'kami freona-12 s obrazovaniem gidrata gaza // Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika. 2007. T. 48. № 3. Pp. 58-75.
11. Gumerov, N. A., Chahine, G. L. Dynamics of bubbles in conditions of gas hydrate formation // Fluid Dynamics. 1992. № 5. Pp. 664-669.
12. Luo, Y.-T., Zhu, J.-H. Study on the kinetics of hydrate formation in a bubble column. // Chemical Engineering Science. 2007. № 62. Pp. 1000-1009.
13. Nigmatulin, R. I. Dinamika mnogofaznykh sred [Dynamics of multiphase flows]. Vol. 1. M.: Nauka, 1987. 464 p.
14. Kutepov, A. M., Polyanin, A. D., Zapryanov, Z. D. Vyaz'min A.V. Khimicheskaya gidrodinamika: Spravochnoe posobie [Chemical Hydrodynamics: A Reference Guide]. M.: Kvantum, 1996. 336 p.
15. Shagapov, V. Sh., Chiglineva, A. S., Syrtlanov, V. R. O vozmozhnosti vmyvaniya gaza iz gazogidratnogo massiva posredstvom tsirkulyatsii teploi vody [On the possibility of washing of gas from gas hydrate solid by circulating warm water]. Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika. 2009. Vol. 50. № 4. Pp. 100-111.
16. Shabarov, A. B., Shirshova, A. V., Dan'ko, M. Yu., Komissarova, N. S. Eksperimental'noe issledovanie gazogidratoobrazovaniya propan — butanovoi smesi // Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta. 2009. № 6. Pp. 73-82.

Авторы публикации

Шагапов Владислав Шайхулагзамович — профессор кафедры высшей и прикладной математики Бирского филиала Башкирского государственного университета, доктор физико-математических наук

Чиглинцева Ангелина Сергеевна — доцент кафедры высшей и прикладной математики Бирского филиала Башкирского государственного университета, кандидат физико-математических наук

Русинов Алексей Александрович — ассистент кафедры высшей и прикладной математики Бирского филиала Башкирского государственного университета

Authors of the publication

Vladislav Sh. Shagapov — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Department of Higher and Applied Mathematics, Birsk Branch of Bashkir State University

Angelina S. Chiglintseva — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Department of Higher and Applied Mathematics, Birsk Branch of Bashkir State University

Alex A. Rusinov — Assistant, Department of Higher and Applied Mathematics, Birsk Branch of Bashkir State University