

УДК 532.542

**В.Ш. Шагапов, Б.И. Тазетдинов, О.Р. Нурисламов****К ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГАЗОГИДРАТНЫХ ЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ ИХ ВСПЛЫТИЯ В ВОДЕ**

Изучается задача о процессе всплытия газогидратной частицы в жидкости. Выделены характерные глубины, на которых всплытие сопровождается образованием гидрата или без изменений гидратной частицы, а также малые глубины, где всплытие сопровождается разложением гидратной частицы. Принято, что интенсивность образования и разложения гидрата определяется конвективным теплообменом с окружающей частицу водой.

**Ключевые слова:** *всплытие гидратной частицы, образование газогидратов, разложение гидратной частицы.*

Причины появления свободного газа на дне водоемов могут быть как природного характера (подводные грязевые вулканы, разломы осадочных пород), так и техногенного (аварии на подводных трубопроводах, буровых установках) [1, 2]. Одним из следствий достаточно длительного пребывания газовых пузырьков в области высокого гидростатического давления является образование на их поверхности гидратной корки. Последующее исчезновение гидратных частиц в приповерхностных слоях океана в процессе их всплытия происходит из-за их попадания в области термодинамических условий, соответствующих разложению газогидратов.

Процесс всплытия газового пузырька со дна океана можно разделить на три области. В первой, соответствующей высоким давлениям, происходит образование гидратной корки на поверхности газового пузырька. Будем считать, что доминирующим фактором образования гидрата является интенсивность отвода тепла, выделяющегося при образовании гидрата, в окружающую воду. Вторая характеризуется всплытием монолитной газогидратной частицы, образовавшейся в первой области, без изменений, пока она не достигнет глубин, на которой термобарические условия удовлетворяют разложению гидрата (третьей области). В третьей, когда газогидратная частица попадает в приповерхностные слои океана, начинается его разложение, которое определяется конвективным теплообменом с окружающей жидкостью.

**1. Образование газогидратной корки на поверхности газового пузырька**

Рассмотрим процесс образования газогидрата на поверхности одиночного газового пузырька при его всплытии в неограниченном объеме жидкости. Для теоретического описания процесса ось координат  $z$  направим вертикально вверх с началом в центре пузырька. Жидкость будем считать несжимаемой ( $\rho_g^0 = \text{const}$ ).

Для состояния газа примем уравнение Менделеева – Клайперона

$$p = \rho_g R_g T_g,$$

где  $\rho_g$ ,  $T_g$  – плотность и температура газа при текущем значении давления  $p$ ,  $R_g$  –

приведенная газовая постоянная с учетом коэффициента сжимаемости при высоком давлении. Здесь и в дальнейшем индексы «l», «g», «h» будем относить к параметрам воды, газа и гидрата.

На границе контакта газа с водой будет образовываться гидратная корка. Будем считать эту гидратную корку достаточно рыхлой, и поэтому ее диффузионным сопротивлением при прохождении через нее газа можно пренебречь. Тогда рост массы газогидратного пузырька будет происходить только вследствие поступления воды из окружающей среды. Пусть  $j_1$  – интенсивность поглощения воды на образование гидрата, отнесенная на единицу площади сферической частицы. Тогда уравнение для изменения ее массы, состоящей из газового ядра и гидратной оболочки, запишем как

$$\frac{dm_{hg}}{dt} = 4\pi a_{hg}^2 j_1. \quad (1.1)$$

Здесь  $m_{hg}$ ,  $a_{hg}$  – масса и внешний радиус газогидратной частицы.

Полагаем, что газ не уходит за пределы гидратной корки и с течением времени переходит в состав газогидрата. Поэтому закон сохранения массы газа запишется как

$$\frac{4}{3}\pi a_g^3 \rho_g + \frac{4}{3}\pi (a_{hg}^3 - a_g^3) \rho_h^0 G = \frac{4}{3}\pi a_{g0}^3 \rho_{g0}, \quad (1.2)$$

где  $a_g$  – радиус газового ядра,  $\rho_h^0$  – плотность гидрата,  $G$  – массовое содержание газа в гидрате. Здесь и в дальнейшем дополнительный нижний индекс 0 соответствует исходным значениям параметров.

Уравнение импульсов для гидратной частицы примем в виде

$$\frac{d(w(m_{hg} + \mu_{hg}))}{dt} = f_A - f_T - f_c. \quad (1.3)$$

Здесь силы Архимеда, тяжести, гидродинамического сопротивления соответственно определяются из выражений

$$f_A = \frac{4}{3}\pi a_{hg}^3 \rho_1^0 g, \quad f_T = \frac{4}{3}\pi ((a_{hg}^3 - a_g^3) \rho_h^0 + a_g^3 \rho_g) g, \quad f_c = \xi \pi a_{hg}^2 \frac{\rho_1^0 w^2}{2},$$

а масса газогидратной частицы и присоединенная масса имеют вид

$$m_{hg} = \frac{4}{3}\pi (a_{hg}^3 - a_g^3) \rho_h^0 + \frac{4}{3}\pi a_g^3 \rho_g, \quad \mu_{hg} = \frac{2}{3}\pi a_{hg}^3 \rho_1^0,$$

где  $w$  – скорость всплытия включения.

Для зависимости коэффициента гидродинамического сопротивления  $\xi$  от числа Рейнольдса  $Re$  используем следующее выражение [3]:

$$\xi = \frac{12}{Re} (1 + 0,0811 Re^{0,879}), \quad Re = \frac{2a_{hg} \rho_1^0 w}{\mu_1},$$

где  $\mu_1$  – динамическая вязкость воды.

На внешней границе газогидратного включения ( $r = a_{hg}$ ) выполняется условие баланса тепла

$$j_h l_h = q^- - q^+, \quad (1.4)$$

где  $j_h$  – интенсивность фазового перехода гидрата, отнесенная на единицу площади сферической частицы гидрата,  $q^-$ ,  $q^+$  – интенсивности тепловых потоков от стенки газогидратной частицы в воду и гидратную частицу,  $l_h$  – теплота образования гидрата, отнесенная на единицу его массы.

В составе газогидрата концентрация газа и воды подчиняются «стехиометрическому условию», поэтому интенсивности потребления газа  $j_g$  и воды  $j_l$  с интенсивностью образования гидрата  $j_h$  связаны как:

$$j_g = G j_h, \quad j_l = (1 - G) j_h. \quad (1.5)$$

Примем, что процесс образования гидрата лимитируется отводом тепла от поверхности пузырька окружающей жидкостью, кроме того будем полагать, что  $q^+ \ll q^-$ . Тогда интенсивность поглощения воды, определяемая из (1.4) с учетом (1.5), запишется как

$$j_l = (1 - G) \frac{q^-}{l_h}, \quad q^- = k(T_h - T_l), \quad k = \frac{Nu_1 \lambda_1}{2a_{hg}},$$

где  $k$  – коэффициент теплообмена между частицей и окружающей водой,  $\lambda_1$  – теплопроводность воды. Число Нуссельта  $Nu_1$ , справедливое для широкого диапазона чисел Рейнольдса  $Re$  и Прандтля  $Pr$ , зададим в виде [4]

$$Nu_1 = 2 + 0,46 Re^{0,55} Pr^{0,33}, \quad 1 < Re < 7 \cdot 10^4, \quad 0,6 < Pr < 400, \quad Pr = \nu_1 / \chi_1,$$

где  $\nu_1, \chi_1$  – кинематическая вязкость и коэффициент температуропроводности воды.

Будем полагать температуру всего включения однородной и равной равновесной температуре  $T_h = T_g = T_s(p)$  для текущего значения давления  $p$ , которая определяется из выражения:

$$T_s(p) = T_{h0} + T_* \ln \frac{p}{p_{h0}}, \quad (1.6)$$

где  $T_{h0}$  – равновесная температура гидрата, соответствующая значению давления  $p_{h0}$ ,  $T_*$  – эмпирический параметр, зависящий от вида газогидрата [5].

Для распределения давления в воде по высоте примем гидростатический закон:

$$p = p_a + \rho_l^0 g(h - z),$$

где  $p_a$  – атмосферное давление,  $h$  – начальная глубина, с которой начинается всплытие,  $z$  – текущая координата положения частицы. Для большей наглядности описания процесса перехода газового пузырька в гидратную частицу вместо переменной  $t$  примем вертикальную координату  $z$ . В этом случае уравнение (1.1) примет вид

$$\frac{dm_{hg}}{dz} = \frac{4\pi a_{hg}^2 j_l}{w}, \quad w = \frac{dz}{dt}. \quad (1.7)$$

Из закона сохранения массы газа (1.2) следует выражение для текущего радиуса газового ядра:

$$a_g^3 = \frac{(a_{g0}^3 \rho_{g0} - a_{hg}^3 \rho_h^0 G)}{(\rho_g - \rho_h^0 G)}. \quad (1.8)$$

С учетом уравнений (1.7), (1.8) и предполагая, что  $\rho_g \approx \rho_{g0}$ , получим следующее дифференциальное уравнение, описывающее изменение радиуса газогидратной частицы:

$$\frac{da_{hg}}{dz} = \frac{j_l}{w(1-G)} \left( \frac{1}{\rho_h^0} - \frac{G}{\rho_{g0}} \right). \quad (1.9)$$

Уравнение импульсов (1.3) после преобразования, с учетом малости реактивных сил, примет вид

$$\frac{dw}{dz} = \frac{((2\mu_{hg} - m_{hg})g - f_c)}{w(m_{hg} + \mu_{hg})}. \quad (1.10)$$

Таким образом, задача свелась к системе обыкновенных дифференциальных уравнений (1.9), (1.10) для изменения внешнего радиуса частицы и скорости ее всплытия.

В исходном состоянии ( $z = 0$ ) радиус, масса, скорость пузырька, а также температура газа внутри пузырька соответственно равны  $a_{hg} = a_{g0}$ ,  $m_{hg} = m_{g0}$ ,  $w = w_0$ ,  $T_g = T_l$ .

При численных расчетах для теплофизических параметров рассматриваемой системы приняты следующие значения:

$$\begin{aligned} \rho_h^0 &= 910 \text{ кг/м}^3, \quad l_h = 5 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}, \quad T_{h0} = 283 \text{ К}, \\ p_{h0} &= 6,95 \cdot 10^6 \text{ Па}, \quad \rho_l^0 = 1000 \text{ кг/м}^3, \quad \lambda_l = 0,556 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}, \\ v_l &= 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}, \quad \mu_l = 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2, \quad \chi_l = 1,324 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}, \quad T_* = 10 \text{ К}, \\ R_g &= 519 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}, \quad G = 0,12, \quad g = 9,81 \text{ м}^2/\text{с}, \quad p_a = 10^5 \text{ Па}. \end{aligned}$$

На рис. 1 представлена динамика изменения радиусов газового ядра и газогидратной частицы ( $a$ ), скорости всплытия пузырька ( $b$ ) со дна водоема при различных значениях начальной глубины  $h = 1500$  (сплошная линия),  $1000$  (пунктирная линия) и  $800$  м (точечная линия). Для исходного состояния ( $z = 0$ ) приняты значения  $a_{hg} = 2$  мм,  $w = 0,1$  м/с.

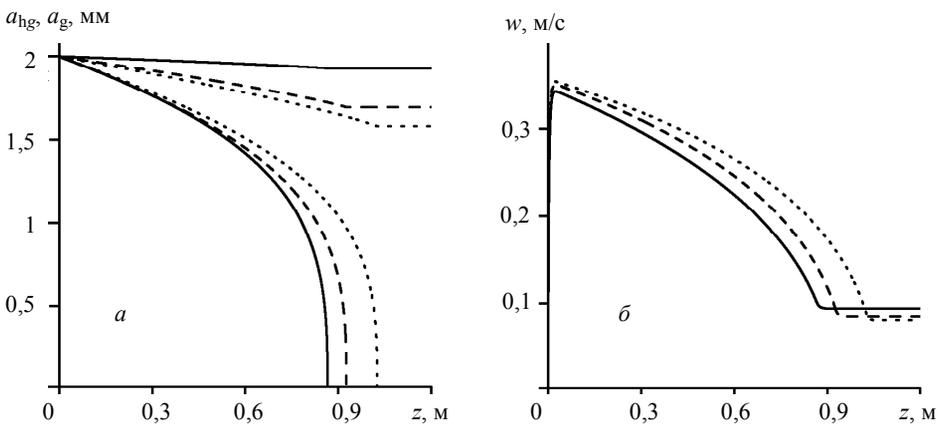


Рис. 1. Динамика изменения радиуса газогидратного и газового пузырьков ( $a$ ) и скорости ( $b$ ) при различных значениях глубины  $h$

Видно, что по мере всплытия газогидратного включения газ полностью переходит в состав частицы гидрата (это положение на рис. 1, *a* для  $a_g$  соответствует точке пересечения с осью  $z$ ).

Для скорости всплытия газогидратной частицы отчетливо выделяются три характерных этапа (рис. 1, *б*). На начальном этапе скорость быстро растет до безинерционного режима, когда силы тяжести, Архимеда и сила гидродинамического сопротивления уравновешены. Далее скорость всплытия монотонно снижается и приобретает постоянное значение, с постепенным переходом газа в состав гидрата. Расстояние, пройденное газогидратной частицей до полного исчезновения газового ядра, будем называть пробегом. Из графика видно, что конечный радиус гидратной частицы зависит от начальной глубины всплытия газового пузырька. Причем чем больше глубина, тем больше радиус. Это связано с тем, что начальная плотность газа в пузырьке определяется значением давления, вследствие этого масса газа в пузырьках одинакового радиуса, всплывающих с различных глубин, отличается (чем больше глубина, тем больше масса газа содержится в пузырьке).

Следует также отметить, что с увеличением глубины всплытия пузырька растет интенсивность образования гидрата. Это объясняется увеличением интенсивности теплообмена с окружающей жидкостью из-за роста разницы температуры воды и поверхности гидратной частицы (поскольку с увеличением давления равновесная температура фазовых переходов гидрата также растет).

## 2. Разложение газогидратной частицы

Рассмотрим процесс всплытия сферической гидратной частицы, сопровождаемый ее разложением. Для исходного положения ( $z = 0$ ) будем считать, что температуры частицы и окружающей воды равны равновесной температуре фазовых переходов для значения гидростатического давления на этой глубине ( $T_{10} = T_{h0} = T_s(p)$ ). Температуру воды по всей глубине примем постоянной ( $T_1 = T_{10}$ ). Тогда при дальнейшем всплытии частицы гидрата давление окружающей воды будет снижаться ( $p < p_0$ ), вследствие этого будут реализовываться термобарические условия, соответствующие разложению гидратной частицы.

Будем полагать, что в процессе всплытия мелкие пузырьки газа, образующиеся на поверхности гидратной частицы за счет разложения гидрата, отрываются от поверхности гидратной частицы. Это можно обосновать малой величиной силы тяжести и относительно большой величиной выталкивающей силы, действующей на пузырьки газа. С учетом этого предположения, уравнение для изменения массы сферической гидратной частицы запишется в виде

$$w \frac{dm_h}{dz} = -4\pi a_h^2 j_h, \quad m_h = \frac{4}{3} \pi a_h^3 \rho_h^0, \quad (2.1)$$

где  $j_h$  – интенсивность разложения газогидрата, отнесенная на единицу площади сферической гидратной частицы;  $w$ ,  $m_h$ ,  $a_h$  – скорость всплытия, масса и радиус гидратной частицы.

Уравнение импульсов запишем аналогично уравнению (1.3):

$$w \frac{d(w(m_h + \mu_h))}{dz} = f_A - f_T - f_c, \quad (2.2)$$

$$f_A = \frac{4}{3} \pi a_h^3 \rho_1^0 g, \quad f_T = \frac{4}{3} \pi a_h^3 \rho_h^0 g, \quad f_c = \xi \pi a_h^2 \frac{\rho_1^0 w^2}{2}, \quad \mu_h = \frac{2}{3} \pi a_h^3 \rho_1^0,$$

здесь  $m_h$  и  $a_h$  – масса и радиус монолитной газогидратной частицы,  $\mu_h$  – присоединенная масса.

Примем, что в процессе всплытия температура поверхности гидрата равна равновесной температуре фазовых переходов для текущего значения давления воды ( $T_h = T_s(p)$ ,  $r = a_h$ ). Кроме того, на границе частицы гидрата будет выполняться условие баланса тепла (1.4), в котором  $q^- = k(T_1 - T_s(p))$ . Будем полагать влияние тепловых эффектов внутри гидратной частицы на процесс разложения незначительным ( $q^+ \ll q^-$ ).

Из уравнения (2.1) следует

$$\frac{da_h}{dz} = -\frac{j_h}{\rho_h^0 w}. \tag{2.5}$$

Уравнение (2.2) с учетом (2.1) в случае пренебрежения реактивными силами примет следующий вид:

$$\frac{dw}{dz} = \frac{((2\mu_h - m_h)g - f_c)}{w(m_h + \mu_h)}. \tag{2.6}$$

Получаем замкнутую систему обыкновенных дифференциальных уравнений (2.5) и (2.6).

На рис. 2 показаны законы изменения радиусов ( $a$ ), скорости всплытия ( $\delta$ ) в процессе всплытия при начальных значениях радиуса гидратной частицы  $a_{h0} = 2 \cdot 10^{-3}$  м и скорости  $w_0 = 10^{-3}$  м/с, а для температуры  $T_h = T_s(p)$ . Значением исходной глубины, с которой начинается процесс всплытия гидратной частицы, принято считать 377 м, на этой глубине значение давления, которому соответствует равновесное значение температуры фазовых переходов  $T_0 = 277$  К составляет  $p_0 = 3,8$  МПа. Видно, что в процессе всплытия гидратной частицы происходит ее полное разложение.

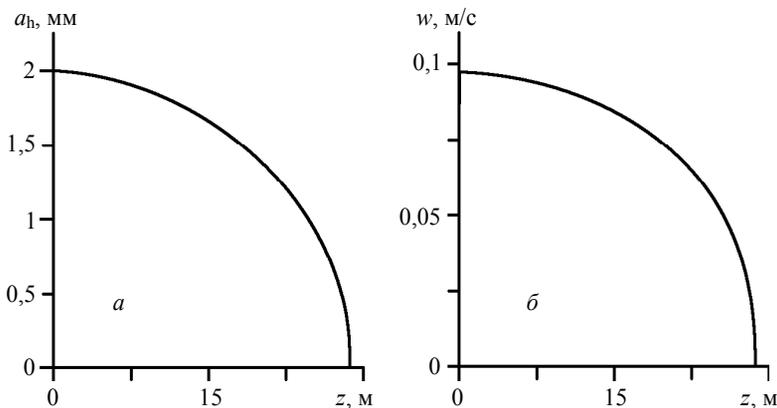


Рис. 2. Эволюции радиуса гидратной частицы (a) и ее скорости всплытия (delta)

На рис. 3 показана зависимость времени от пройденного пути, откуда видно, что процесс разложения гидратной частицы занимает гораздо более длительное время, чем ее образование. Например, образование гидратной частицы радиусом около 2 мм занимает всего лишь 3–4 секунды, в то время как разложение соответствующей частицы происходит за 7 минут.

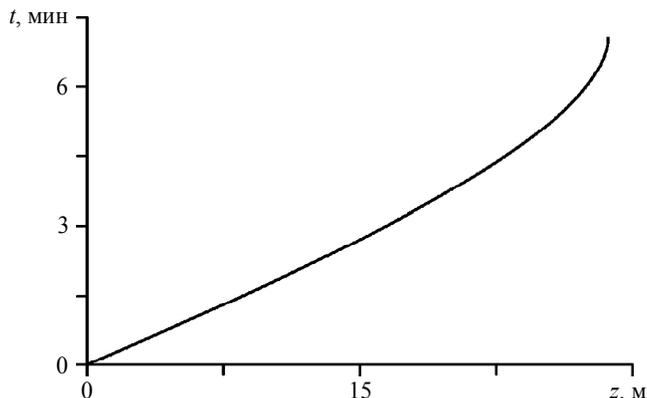


Рис. 3. Зависимость времени от пройденного пути при начальном значении радиуса  $a_{h0} = 2 \cdot 10^{-3}$  м

Это объясняется тем, что газовый пузырек изначально попадает в среду с большой разницей текущего давления и соответствующего данной температуре равновесного давления, следствием которого является высокая интенсивность образования гидрата. Разложение же гидратной частицы начинается с попадания ее в область пониженного давления по сравнению с равновесным давлением. Всплытие гидратной частицы происходит медленно (скорость всплытия составляет порядка нескольких см/с), а значит, и снижение давления и, как следствие, рост интенсивности разложения протекают также медленно.

### Заключение

Построена теоретическая модель динамики всплытия газового пузырька, сопровождаемого образованием и разложением гидратной частицы.

Показано, что интенсивность образования гидратной частицы зависит от начальной глубины газового пузырька. Установлено, что процесс разложения гидратной частицы при всплытии занимает гораздо более длительное время, чем образование гидрата.

Отметим, что принятая здесь схема является предельной. Она описывает наиболее быстрый темп образования и разложения гидрата. В действительности, наиболее полная модель должна учитывать неравновесные фазовые переходы с диффузией.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дмитриевский А.Н.* Газогидраты морей и океанов – источник углеводородов будущего. М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2009. 416 с.
2. *Sauter E.J., Muyakshinb S.I., et al.* Methane discharge from a deep-sea submarine mud volcano into the upper water column by gas hydrate-coated methane bubbles // 2006. No. 243. P. 1–36.

3. Кутепов А.М., Полянин А.Д., Запryanов З.Д. и др. Химическая гидродинамика. М.: Квантум, 1996. 336 с.
4. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
5. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 235 с.

Статья поступила 17.06.2013 г.

*Shagapov V.S., Tazetdinov B.I., Nurislamov O.R.* A CONTRIBUTION TO THE THEORY OF GAS HYDRATE PARTICLE FORMATION AND DECOMPOSITION IN THE PROCESS OF THEIR ASCENT IN WATER. The problem about the process of gas hydrate particle ascent in a liquid is studied. Typical depths at which the ascent is accompanied by hydrate formation or occurs without changes in hydrate particles and small depths where the ascent is accompanied by decomposition of hydrate particles are obtained. It is assumed that the intensity of hydrate formation and decomposition is determined by the convective heat exchange with water around the particle.

Keywords: ascent of hydrate particles, formation of gas hydrates, decomposition of hydrate particles.

*SHAGAPOV Vladislav Shaihulagzamovich*  
(Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan)  
E-mail: Shagapov@rambler.ru

*NURISLAMOV Oleg Robertovich* (South Ural State University)  
E-mail: nuris\_o\_r@mail.ru

*TAZETDINOV Bulat Ilgizovich* (Birsk State Social and Pedagogical Academy)  
E-mail: bulatbirsk@yandex.ru