

DOI: [10.7242/1999-6691/2013.6.1.15](https://doi.org/10.7242/1999-6691/2013.6.1.15)  
УДК 523.546:536.421

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИССОЦИАЦИИ ЗЕРНА ГИДРАТА МЕТАНА В ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ

Т.П. Любимова<sup>1</sup>, К.Б. Циберкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия

<sup>2</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Представлены результаты численного моделирования диссоциации зерна гидрата метана в насыщенной водой пористой матрице в линейном приближении при малом отклонении от состояния термодинамического равновесия фаз. Показано, что поведение системы в рассмотренном приближении качественно является достоверным. Получены количественные оценки интенсивности процесса диссоциации, времени жизни зерен гидрата.

*Ключевые слова:* пористая среда, фильтрация, гидраты метана, численное моделирование

## SIMULATION OF METHANE HYDRATE GRAIN DISSOCIATION WITHIN A POROUS MATRIX

T.P. Lyubimova<sup>1</sup> and K.B. Tsiberkin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia

<sup>2</sup>Perm State National Research University, Perm, Russia

The results of numerical simulation of the methane hydrate grain dissociation within a water-saturated porous matrix in a linear approximation at small perturbations of thermodynamic equilibrium of phases are presented. The qualitative behavior of the system in this approximation is shown to be reliable. Quantitative estimates of intensity of dissociation and lifetime of methane hydrate grains are obtained.

*Key words:* porous medium, filtration, methane hydrates, numerical modeling

### 1. Введение

Газовые гидраты являются клатратными соединениями воды и различных газов — соединениями, в которых молекулы газа заключаются в кристаллическую решётку молекул воды, подобную льду [1]. Гидраты стабильны при низких температурах и высоких давлениях. В природе термодинамические условия существования гидратов достигаются в шельфовой зоне морей и океанов в высоких широтах, всей глубоководной зоне океанов, а также в районах вечной мерзлоты. Исследования показывают, что скопления гидратов встречаются по всему миру и содержат, по различным оценкам, количество углеводородов, значительно превышающее разведанные в настоящий момент запасы ископаемого топлива [1]. Наиболее широко распространены гидраты метана, так как последний составляет основную часть природного газа (до 90–95%). Важной особенностью гидратов метана является то, что природные термодинамические условия их существования находятся вблизи границ стабильности, так что даже незначительное повышение температуры может привести к массовому разрушению удерживающей решётки с выделением газа в атмосферу и, поскольку метан является мощным парниковым газом, — к дальнейшему росту температуры окружающей среды.

Таким образом, изучение газовых гидратов оказывается связанным с поиском альтернативных источников топлива, вопросами стабильности климата и другими проблемами. В последние годы появился широкий спектр публикаций, посвященных исследованию техногенных и природных гидратов [1–4], разработаны программные пакеты для моделирования включающих гидраты систем [5].

В большей части работ по природным гидратам рассматриваются крупномасштабные геологические системы и протяжённые сплошные слои гидратов [2–4]. Однако из анализа структуры добытых при бурении кернов пород известно, что гидрат нередко существует в форме локализованных включений малого размера (зёрен), поэтому интерес представляет и то, как ведет себя отдельное зерно.

В настоящей работе описывается эволюция именно зерна гидрата, находящегося вблизи равновесного термодинамического состояния в условиях неустойчивости гидрата. Получено и апробировано линейное приближение гидродинамической модели многофазной фильтрации с учётом фазовых переходов. Несмотря на сведение исходной задачи к линейной, трудно представить и решить её в аналитическом виде, и поэтому реализуется только численный подход.

В рамках линейного приближения изучен качественный аспект поведения единичного зерна гидрата метана в слое пористой среды, найдены количественные оценки интенсивности его диссоциации, проведено сопоставление с известными геофизическими данными об эмиссии метана в атмосферу. Полученные результаты позволяют понять, каковы плотность гидратных зёрен в породе и время их жизни.

## 2. Модель многофазной фильтрации

### 2.1. Постановка задачи

Рассматривается эволюция сферического зерна гидрата метана. Описание ведётся в цилиндрических координатах  $r, z$ , учитывается сила тяжести, геотермальный и гидростатический градиенты. Благодаря этому задача обладает аксиальной симметрией относительно вертикали. Начало координат лежит на оси, проходящей через центр зерна  $z_0$ , вертикальная координата  $z$  отсчитывается от уровня, на котором давление точно совпадает с равновесным значением ( $P = P_{eq}$  при  $z > 0$ ). Температура и давление в расчётной области мало отклоняются от равновесных значений  $T_{eq}, P_{eq}$ . Предполагается, что центр зерна изначально находится в области с давлением ниже равновесного ( $z_0 > 0$ ), так что почти вся масса гидрата оказывается в термодинамически неустойчивой области (то есть при  $z > 0$ ). Характерный размер зерна  $\lambda$  в начальный момент времени составляет единицы сантиметров, гидратонасыщенность пор распределена по непрерывному закону

$$S_h = S_{h0} \exp \left[ -\frac{r^2 + (z - z_0)^2}{\lambda^2} \right] \quad (1)$$

где  $S_{h0}$  — равновесное значение гидратонасыщенности породы.

### 2.2. Уравнения модели

Система уравнений, моделирующих многофазную неизотермическую фильтрацию газа и воды в пористой матрице, содержащей гидрат, с учётом фазовых превращений, включает:

- закон сохранения массы газа и жидкости;
- закон сохранения тепловой энергии и импульса (в форме Дарси);
- кинетическое уравнение реакции диссоциации гидрата.

Система разрешающих уравнений замыкается формулами связи насыщенностей отдельных компонент (гидрата, газа и воды), уравнением состояния газа и функцией, аппроксимирующей кривую равновесия фаз. Учёт фазового перехода обуславливает включение в уравнения дополнительных слагаемых, характеризующих объёмные источники вещества и тепловой энергии.

Вода рассматривается как несжимаемая жидкость. Пористая матрица не деформируема, и все её характеристики (пористость, абсолютная проницаемость, удельная теплоёмкость и теплопроводность) усреднены по пространству. Поскольку числа Рэлея на масштабах задачи не превышают  $10^{-6}$  [6], влияние теплового расширения воды и конвективных эффектов пренебрежимо мало. Газ описывается как идеальный, так как равновесное значение температуры значительно превышает критическую температуру метана как реального газа.

С учётом принятых приближений математическая формулировка модели имеет следующий вид [4, 5, 7]:

$$\begin{aligned} m \frac{\partial}{\partial t} (\rho_g S_g) + \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{v}_g) &= -\rho_{gh} \frac{\partial}{\partial t} S_h, & m \frac{\partial}{\partial t} (\rho_w S_w) + \nabla \cdot (\rho_w \mathbf{v}_w) &= -\rho_{wh} \frac{\partial}{\partial t} S_h, \\ \langle \rho C \rangle_s \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho_g C_g \mathbf{v}_g + \rho_w C_w \mathbf{v}_w) \cdot \nabla T &= \langle \varkappa \rangle_s \nabla^2 T + \rho_h L_h \frac{\partial}{\partial t} S_h, \\ \frac{\partial}{\partial t} S_h &= K_0 (P - P_{eq}) \exp \left[ -\frac{E_A}{RT} \right] S_w S_h, \\ \mathbf{v}_g &= -\frac{k_0}{\eta_g} f_g(S_g) (\nabla P - \rho_g \mathbf{g}), & \mathbf{v}_w &= -\frac{k_0}{\eta_w} f_w(S_w) (\nabla P - \rho_w \mathbf{g}), \\ P &= \rho_g R_\mu T, & P_{eq} &= P_A \exp \left[ \frac{A+B}{T_{eq}} \right], & S_g + S_w + S_h &= 1, \end{aligned} \quad (2)$$

где индексы  $s, h, w, g$  обозначают компоненты породы, — соответственно, матрицу, гидрат, воду и свободный газ;  $m, \langle \rho C \rangle_s, \langle \varkappa \rangle_s, k_0$  — пористость, удельная теплоёмкость, теплопроводность и абсолютная проницаемость породы;  $S, \rho, \eta, \mathbf{v}$  — насыщенность пор, плотность, динамическая вязкость и скорость фильтрации компонент;  $R, T, P$  — универсальная газовая постоянная, абсолютная температура и давление в порах;  $\mathbf{g}$  — ускорение свободного падения;  $R_\mu$  — молярная газовая постоянная метана;  $L_h$  — удельная теплота диссоциации гидрата;  $K_0, E_A$  — скорость реакции и энергия активации;  $P_A = 10^3$  Па,  $A = 38,98$ ,  $B = -8533,8$  К — параметры аппроксимации кривой равновесия фаз [5]; для функций относительной фазовой

проницаемости  $f$  принята линейная аппроксимация:  $f(S) = S$ . После исключения из системы уравнений (2) скоростей она преобразуется к скалярному виду, который здесь не приводится ввиду громоздкости записи.

### 2.3. Линеаризация модели

В рассматриваемой постановке задача характеризуется малыми значениями газонасыщенности и малыми отклонениями температуры и давления от равновесного состояния. Это позволяет линеаризовать уравнения. Если для гидрато- и водонасыщенности ввести обозначения  $S_h = \phi$ ,  $S_w = 1 - \sigma$ , где  $\phi, \sigma \ll 1$ , то насыщенность пор газом при таком выборе переменных становится равной  $(\sigma - \phi)$  и является величиной второго порядка малости.

Температура и давление записываются через их отклонения  $\theta$  и  $\pi$  от равновесных значений:  $T = T_{eq} - Gz + \theta$ ,  $P = P_{eq} - \rho_w g z + \pi$ , где  $\theta/T_{eq}$ ,  $\pi/P_{eq} \ll 1$ ,  $G$  — абсолютное значение геотермального градиента. Плотность газа с точностью до линейных слагаемых имеет вид:

$$\rho_g = \frac{P_{eq}}{R_\mu T_{eq}} \left( 1 + \left( \frac{G}{T_{eq}} - \frac{\rho_w g}{P_{eq}} \right) z + \frac{\pi}{P_{eq}} - \frac{\theta}{T_{eq}} \right).$$

Переход в исходных уравнениях к новым переменным, в пренебрежении слагаемыми высших порядков малости, а также конвективным теплопереносом за счёт движения метана вследствие невысокой плотности и газонасыщенности пор, приводит к системе линейных уравнений:

$$\begin{aligned} m \frac{\partial \sigma}{\partial t} &= - \frac{k_0 g}{\eta_g} (\rho_w - \rho_{eq}) \frac{\partial}{\partial z} (\sigma - \phi) - \left( \frac{\rho_{gh}}{\rho_{eq}} - m \right) \frac{\partial \phi}{\partial t}, \\ m \frac{\partial \sigma}{\partial t} &= - \frac{k_0}{\eta_w} \nabla^2 \pi + \frac{k_0 g}{\eta_w} \rho_w \frac{\partial \sigma}{\partial z} + \frac{\rho_{wh}}{\rho_w} \frac{\partial \phi}{\partial t}, \\ \frac{\partial \theta}{\partial t} &= \chi_s \nabla^2 \theta - \frac{\rho_w C_w}{\langle \rho C \rangle_s} \frac{k_0}{\eta_w} \left( G \frac{\partial \pi}{\partial z} + \rho_w g \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) + \frac{\rho_h L_h}{\langle \rho C \rangle_s} \frac{\partial \phi}{\partial t}, \\ \frac{\partial \phi}{\partial t} &= -a z \phi, \quad a = K_0 \exp \left\{ -\frac{E_A}{RT} \right\} \rho_w g. \end{aligned} \quad (3)$$

### 2.4. Исследование линейного приближения

Далее анализируется полученная система линейных дифференциальных уравнений в частных производных. Существование точного решения кинетического уравнения для диссоциации гидрата, пространственные характеристики которого определяются только начальным распределением гидратонасыщенности (1), обуславливает наличие во всех уравнениях переменных коэффициентов вида:

$$\phi_0 \exp \{ -a z t \}, \quad (4)$$

где  $\phi_0$  — начальное распределение гидратонасыщенности (1). Учитывая линейность уравнений, следует ожидать, что неоднородные части их решений будут изменяться пропорционально (4).

В предположении, что решение системы представляется как произведение функций  $F(r, z, t)$  и  $\phi(r, z, t)$ , и при выполнении условия малости градиентов амплитудных множителей  $|\nabla F| \ll |\nabla \phi|$ , можно произвести замену переменных  $\sigma \rightarrow \sigma \phi$ ,  $\pi \rightarrow \pi \phi$ ,  $\theta \rightarrow \theta \phi$  и преобразовать модель (3) к следующей системе обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} &= \frac{k_0 g}{m \eta_g} (\rho_w - \rho_{eq}) \frac{\phi'}{\phi} (1 - \sigma) - \left( \frac{\rho_{gh}}{m \rho_{eq}} - 1 \right) \frac{\dot{\phi}}{\phi}, \\ \pi &= \frac{1}{\nabla^2 \phi} \left( \rho_w g \phi' \sigma + \frac{\eta_w \rho_{wh}}{k_0} \dot{\phi} - \frac{m \eta_w}{k_0} \phi \dot{\sigma} \right), \\ \dot{\theta} &= \chi_s \frac{\nabla^2 \phi}{\phi} \theta - \frac{\rho_w C_w}{\langle \rho C \rangle_s} \frac{k_0}{\eta_w} \frac{\phi'}{\phi} (\rho_w g \theta + G \pi) + \frac{\rho_h L_h}{\langle \rho C \rangle_s} \frac{\dot{\phi}}{\phi}, \\ \dot{\phi} &= -a z \phi, \end{aligned} \quad (5)$$

где соответствующие обозначения переменных отнесены к их амплитудам; точка обозначает производную по времени, штрих — по координате  $z$ . Условие малости градиентов амплитуд выполняется на малых временах и обеспечивается однородностью начальных условий для них:  $\sigma|_{t=0} = 1$ ,  $\pi|_{t=0} = 0$ ,  $\theta|_{t=0} = 0$ . Описанная последовательность действий может рассматриваться как построение первого приближения метода Галёркина с базисной функцией вида (4).

Данные уравнения допускают точные решения, которые сложным образом зависят от координат. Аналитическое исследование решений затруднительно вследствие их громоздкости и экспоненциальной расходимости, обусловленной наличием в уравнениях (5) переменных коэффициентов, пропорциональных времени  $t$ .

Помимо представленной системы, также проанализирована модель с уточнёнными нелинейными кинетическими уравнениями (см. в сравнении с (5)):

$$\dot{\phi} = -az(\phi - \phi^2) \quad \text{или} \quad \dot{\phi} = -az(\phi - \sigma\phi^2). \quad (6)$$

Однако как качественных, так и значительных количественных изменений в поведении решения при таком уточнении не выявлено.

### 2.5. Численный метод

Исследование поведения зерна гидрата выполняется численно ввиду указанных сложностей аналитического описания. Амплитудные уравнения (5) интегрируются методом Эйлера (на основе полностью явной конечно-разностной схемы по времени). Аппроксимация пространственных производных, входящих в уравнения, производится разностными схемами второго порядка точности. Производные первого порядка представляются центральными разностями. Благодаря тому, что система (5) формально не является краевой задачей, свойства устойчивости разностной схемы оказывают несущественное влияние на характеристики алгоритма. Кроме того, использование центральных разностей позволяет получить приемлемые результаты без возникновения их выраженной немонотонности. Сходимость алгоритма определяется условиями устойчивости метода Эйлера.

Вычислительный алгоритм реализован в виде программы на языке FORTRAN-90 с применением интерфейса параллельных вычислений OpenMP. Расчёт осуществляется в цилиндрических координатах на однородной прямоугольной сетке, содержащей от  $41 \times 81$  до  $401 \times 801$  узлов. Рассмотрены зёрна гидрата с начальным радиусом 0,5 и 5 см. Размеры расчётной области составляют  $2 \times 4$  и  $20 \times 40$  см, а шаг по времени на сетке с наибольшим количеством узлов равняется  $10^{-5}$  и  $10^{-4}$  с соответственно.

## 3. Результаты моделирования

### 3.1. Эволюция системы

Поскольку система полностью линеаризована, то анализ происходящих в ней изменений, вследствие экспоненциально быстрого роста решений, доступен только на относительно малых временах — порядка нескольких секунд или десятков секунд. Тем не менее на основе результатов моделирования удастся установить ряд закономерностей и получить количественные характеристики эволюции системы.

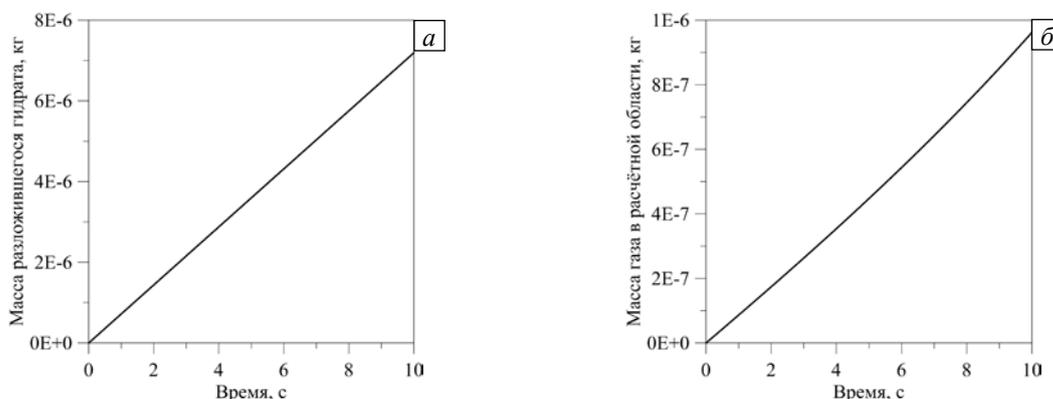


Рис. 1. Масса разложившегося гидрата (а) и свободного газа (б) в пределах расчётной области на начальном этапе эволюции системы

Благодаря пониженному относительно равновесия давлению гидрат распадается. Локальная скорость процесса определяется значением гидратонасыщенности и отклонением давления от равновесия. В пределах расчётной области масса гидрата, разложившегося на газ и воду, растёт со временем практически линейно (Рис. 1, а), а масса свободного газа на начальных этапах также растёт линейно (Рис. 1, б) и согласуется с количеством разложившегося гидрата с точностью до ~3–5%. При использовании в модели нелинейных кинетических уравнений (6) процесс диссоциации замедляется, однако это изменение не превышает 1–2%.

Изучение эволюции распределения газонасыщенности расчётной области показывает ряд основных закономерностей процесса (Рис. 2). Так, максимум интенсивности выделения газа располагается выше центра зерна. Это обусловлено тем, что гидратонасыщенность по мере удаления от него убывает, а отклонение давления возрастает, и их произведение в кинетическом уравнении максимально на некотором расстоянии от центра. Область, в которой присутствует газ, быстро расширяется и превосходит начальные размеры зерна. Моделирование свидетельствует, что выделившийся газ всплывает, однако этот процесс впервые становится заметным на временах, когда линейное приближение переходит границу достоверности, и расчёт описывает изменения в системе лишь качественно.

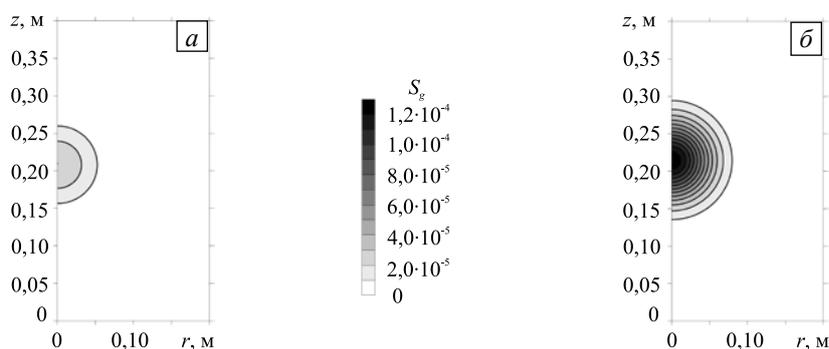


Рис. 2. Распределение свободного газа в расчётной области в моменты времени  $t$ , с: 2 (а) и 8 (б); начальный радиус зерна 5 см

### 3.2. Интенсивность процесса

Числовые значения основных характеристик системы, при которых получены все последующие оценки, приведены в таблице.

Таблица. Значения параметров системы

$k_0$ , м <sup>2</sup>	$m$	$\langle z \rangle_s$ , Вт/(м·К)	$\langle \rho C \rangle_s$ , Дж/(м <sup>3</sup> ·К)	$K_0$ , (Па·с) <sup>-1</sup>	$E_A$ , Дж/моль	$P_{eq}$ , Па	$T_{eq}$ , К	$G$ , К/м	$S_{h0}$
$1,00 \cdot 10^{-12}$	0,25	1,50	$2,50 \cdot 10^6$	$7,70 \cdot 10^6$	$8,10 \cdot 10^4$	$4,93 \cdot 10^6$	$2,80 \cdot 10^2$	0,03	0,10

В предположении постоянной скорости диссоциации сферическое зерно гидрата с  $S_{h0} = 0,1$  существует порядка 10 суток. Время жизни зерна в линейном приближении не зависит от его размера. Скорость диссоциации пропорциональна массе гидрата, что обусловлено линейностью кинетического уравнения реакции в системе (5). Ввиду малого значения гидратонасыщенности и газонасыщенности системы учёт нелинейной зависимости скорости реакции в уравнениях (6) практически не влияет на общую картину поведения системы на начальных этапах эволюции и проявляется в замедлении скорости реакции разложения гидрата менее чем на 1%.

Если весь выделившийся при диссоциации газ будет выбрасываться в окружающую среду, то рассчитанная интенсивность эмиссии метана составит 0,9 мг/сут от одного зерна размером 0,5 см. Для наблюдаемой в природе эмиссии метана (порядка 50 мг/(сут·м<sup>2</sup>) [8]) на один квадратный метр поверхности должно приходиться порядка 100 таких зёрен, расположенных в относительно тонком слое над областью термодинамической стабильности гидрата. Полученная оценка представляется реалистичной, хотя проверка её достоверности затруднительна ввиду отсутствия соответствующих экспериментальных данных и сведений, полученных в результате наблюдений. Оценка скорости всплывания газа, согласно [9], составляет не более  $1 \cdot 10^{-2}$  мм/с. Определить скорость образующегося пузырька на основе данных моделирования в начальные моменты времени не удаётся ввиду недостаточного разрешения сетки и быстрого роста вычислительных затрат при дальнейшем уменьшении пространственного и временного шагов алгоритма.

#### 4. Заключение

В работе получено и исследовано линейное приближение гидродинамической модели, описывающей эволюцию зерна гидрата метана в насыщенной водой пористой среде вблизи границы равновесия.

Результаты численного моделирования на основе полученной приближенной модели помогают формировать качественные представления о динамике процесса диссоциации зерна гидрата и иллюстрируют его основные закономерности. Показано, что область, насыщенная газом, быстро увеличивается в размерах и стремится всплыть благодаря действию выталкивающей силы.

На основе расчётов получены количественные характеристики интенсивности диссоциации гидрата метана. Их сопоставление с известными сведениями об эмиссии метана в естественных условиях позволяет оценить плотность зёрен гидрата в породе.

Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF (проект RUP1-2945-PE-09) и РФФИ (проект № 09-01-92505-ИК\_a).

#### Литература

1. *Sloan E.D., Koh C.A.* Clathrate hydrates of natural gases. – CRC Press, 2008. – 752 p.
2. *Rutqvist J., Moridis G.J., Grover T., Collett T.* Geomechanical response of permafrost-associated hydrate deposits to depressurization-induced gas production // *J. Petrol. Sci. Eng.* – 2009. – V. 67, N. 1-2. – P. 1-12. DOI
3. *Uddin M., Coombe D.A., Law D., Gunter W.D.* Numerical studies of gas-hydrates formation and decomposition in a geological reservoir // *J. Energ. Resour.-ASME.* – 2008. – V. 130. – P. 13. DOI
4. *Kolchanova E., Lyubimova T., Lyubimov D., Zikanov O.* Interface instability of methane hydrate stability zone in permafrost deposits // *Theor. Comp. Fluid Dyn.* – 2012. – P. 1-14. DOI
5. *Moridis G.J., Kowalsky M.B., Pruess K.* TOUGH+Hydrate v1.0 User's Manual. – Lawrence Berkeley National Laboratory, 2008. – 279 p.
6. *Nield D.A., Bejan A.* Convection in porous media. – Springer, 2006. – 640 p.
7. *Нукифоров Г.А.* Моделирование двухфазной фильтрации в переменных «скорость–насыщенность» // *Вычисл. мех. сплош. сред.* – 2010. – Т. 3, N. 2. – С. 83-92. DOI
8. *Cristensen T.R., Jonasson S., Callaghan T.V., Havström M.* Spatial variation in high-latitude methane flux along a transect across Siberian and European tundra environments // *J. Geophys. Res.-Atmos.* – 1995. – V. 100, N. D10. – P. 21035-21045. DOI
9. *Lyubimov D.V., Shklyaev S., Lyubimova T.P., Zikanov O.* Instability of a drop moving in a Brinkman porous medium // *Phys. Fluids.* – 2009. – V. 21. – 014105. DOI

Поступила в редакцию 20.11.12; опубликована в электронном виде 25.04.13

---

#### Сведения об авторах

*Любимова Татьяна Петровна*, дфмн, проф., зав.лаб., Институт механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614013, Пермь, ул. Академика Королева, д. 1; E-mail: lyubimovat@mail.ru

*Циберкин Кирилл Борисович*, асп., Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), 614990, Пермь, ул. Букирева, д. 15; E-mail: kbtsiberkin@gmail.com