

УДК 532.685: 532.71: 551.34

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДИССОЦИАЦИИ ГИДРАТА МЕТАНА В МЁРЗЛЫХ ПОРОДАХ ПРИ СНИЖЕНИИ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ

© 2024 г. М. М. Рамазанов^{1,2}, Н. С. Булгакова^{1,3}, академик РАН Л. И. Лобковский^{4,5},
Е. М. Чувиллин^{5,6}, Д. А. Давлетшина^{2,5,6}, Н. Е. Шахова^{2,5,7}

Поступило 04.12.2023 г.

После доработки 16.02.2024 г.

Принято к публикации 20.02.2024 г.

Приводятся результаты математического и экспериментального моделирования диссоциации порового гидрата метана в льдо- и газосодержащих породах при снижении внешнего давления ниже равновесного. Описываемая модель диссоциации порового газогидрата при отрицательных температурах наряду с экспериментом позволяет рассчитать кинетику данного процесса. Проведён сравнительный анализ результатов. Предлагаемая математическая модель, подтверждает ранее полученную экспериментальным путём закономерность уменьшения гидратонасыщенности мёрзлой грунтовой среды в виде $S_h \sim At^{-n}$. Выполненные эксперименты позволили вычислить значения коэффициентов A и n , а математическое моделирование показывает, как эти коэффициенты зависят от параметров задачи. Рассчитанные теоретически свойства коэффициента полностью подтверждают экспериментальные данные. На основе экспериментального и математического моделирования рассмотрены основные факторы, определяющие самоконсервацию поровых гидратов метана в мёрзлых породах.

Ключевые слова: вечная мерзлота, гидрат метана, пористые среды, диссоциация, самоконсервация, математическое моделирование, экспериментальное моделирование

DOI: 10.31857/S2686739724060152

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день газовые гидраты, с одной стороны, представляют собой перспективный альтернативный источник углеводородов, а с другой — являются источником опасностей, связанных с рисками техногенного и экологического характера. Известно, что возможность существования газогидратных залежей в областях

распространения многолетнемерзлых пород объясняется возникновением необходимых условий для их образования и наличием значительных по объёму газовых скоплений. Возникновение таких благоприятных условий в толщах мёрзлых пород связано с длиннопериодными колебаниями температуры на поверхности Земли и длительным охлаждением пород литосферы. Газовые скопления, существующие в верхних горизонтах литосферы в таких условиях, могут попадать в зону стабильности газогидратов (ЗСГ), что приводит к переходу части газа в залежи в газогидратное состояние [1–3].

Благоприятные условия для формирования газовых гидратов в породах криолитозоны могут создаваться и барическим фактором, связанным с формированием ледникового покрова на поверхности мерзлоты или с трансгрессиями арктических морей [4]. Кроме того, это может быть связано при промерзании газосодержащих пород с криогенным концентрированием газовых флюидов и их накопление в горизонтах с хорошими коллекторскими свойствами и возникновение

¹Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал Объединенного института высоких температур Российской Академии наук, Махачкала, Россия

²Институт динамики геосфер им. Садовского Российской Академии наук, Москва, Россия

³Дагестанский государственный университет народного хозяйства, Махачкала, Россия

⁴Институт океанологии им. Ширшова Российской Академии наук, Москва, Россия

⁵Научный факультет Томского государственного университета, Томск, Россия

⁶Центр нефтяной науки и инжиниринга Сколковского института науки и технологий (Скол-тех), Инновационный центр «Сколково», Москва, Россия

⁷Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичёва Дальневосточного отделения Российской Академии наук, Владивосток, Россия

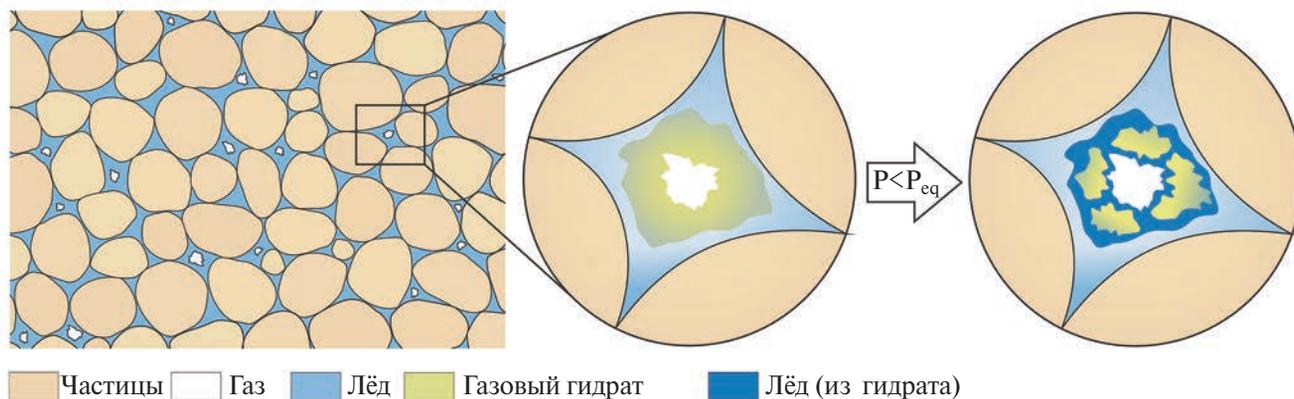


Рис. 1. Схематическая модель порового пространства мёрзлого газогидратонасыщенного песчаного грунта в равновесных и неравновесных условиях.

при этом избыточного давления необходимо для трансформации газа в газовые гидраты [3, 5, 6].

В областях распространения многолетне-мёрзлых пород газовые гидраты могут находиться как под мерзлотой (наиболее исследованные на сегодняшний день), так и внутри мерзлоты при отрицательных температурах, фактические данные о присутствии которых носят в основном косвенный характер. Помимо этого, имеются данные о возможности существования метастабильных газогидратов в толщах мёрзлых пород выше современной кровли зоны стабильности газовых гидратов на глубинах до 150–200 м. Их возникновение связано с палео-ЗСГ, а их сохранность на сегодняшний день обусловлена геологическим проявлением эффекта самоконсервации газогидратов в мёрзлых породах [7, 8]. Именно метастабильные газовые гидраты крайне чувствительны к различным внешним воздействиям, что делает эти образования источником геологического риска при освоении и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений в арктическом регионе.

В этой связи исследователи в последние десятилетия уделяют большое внимание экспериментальному изучению процессов разложения газовых гидратов в поровом пространстве газонасыщенных льдосодержащих пород [6, 9–11]. При этом анализ литературных данных показал, что на сегодняшний день работ, посвящённых теоретическому изучению процессов диссоциации и самоконсервации газовых гидратов в поровом пространстве в области отрицательных температур, довольно мало [12–18].

Несмотря на наличие экспериментальных и теоретических работ, посвящённых изучению

разложения поровых гидратных образований, объединение двух областей исследования и одновременного применения экспериментального и математического моделирования для изучения кинетики и самоконсервации газогидратов в мёрзлых породах представляется весьма актуальным.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Постановка задачи. Предполагается, что горизонтальный пласт мёрзлой дисперсной породы толщины l содержит в поровом пространстве лёд, газ и газогидраты, находящиеся первоначально в термодинамическом равновесии при заданной отрицательной по Цельсию температуре T_0 и соответствующем равновесном давлении $p_0 = p_0(T_0)$ (рис. 1). В некоторый момент времени давление над пластом падает ниже точки трёхфазного равновесия до значения $p^0 < p_0$ и газогидрат начинает разлагаться. При этом часть поровых включений газогидрата может полностью разложиться, а другая часть подвергнется лишь частичной диссоциации в той или иной степени перейдя в метастабильное состояние за счёт образования корки льда в результате проявления эффекта самосохранения. Останутся ли и будут очень медленно диссоциировать эти газогидратные включения будет зависеть от способности ледяной корки выдерживать воздействие перепада давления $p_0 - p^0$ на первой существенно нестационарной стадии [18]. Таким образом, чем больше снижение внешнего давления, тем следует ожидать меньшую сохранность газогидратных включений во времени за счёт эффекта самоконсервации. Возникает необходимость оценить кинетику этого процесса на второй квазистационарной стадии теоретическим

и экспериментальными методами и провести их сравнительный анализ.

В дальнейшем для наглядности будем учитывать модельную структуру газогидрата в простейшем виде. А именно считаем, что поровые газогидратные включения можно представить в виде совокупности гранул сферической формы (рис. 2) и см. [13, 18].

Первый внешний слой гранулы состоит из слабопроницаемой корки льда, толщина которой в процессе разложения увеличивается вглубь гранулы; второй слой – это тонкий слой газа, толщина которой не учитывается. Предполагается, что давление газа в этом слое равно давлению равновесия газогидрата при данной температуре p_0 ; третий слой – это, собственно, не разложившийся газогидрат (ядро гранулы газогидрата). В процессе разложения гранулы, радиус её ядра уменьшается, т.е. к центру ядра движется фронт фазового перехода. При этом высвободившийся газ за счёт перепада давления $p_0 - p$ фильтруется через поры и микротрещины слоя льда в пористую среду, насыщенную льдом, газом и газогидратом, и в силу градиента давления в этой среде разгружается через верхнюю границу пласта рис. 1.

Следует подчеркнуть, что возможны и разновидности схемы на рис. 2. А именно, слой 2 может отсутствовать, и свободный газ заполняет микропоры и микротрещины в слое 1 [13]. Возможен так же случай, когда нет связных микро- и мезопор и трещин, и газ переходит из гидратной фазы в свободную фазу путём диффузии газа через лёд. Отметим сразу, что полученное ниже решение пригодно во всех случаях и третий случай отличается лишь выражением коэффициента a_2 в формуле (11). В этом случае в коэффициенте a_2 необходимо сделать замену выражения $k_2 \bar{p} / \mu$ на коэффициент диффузии газа во льду D .

Наконец, в модели совокупность всех гранул в единице объёма среды рассматривается как одна эффективная гранула, где слой ледяной корки равен эффективной сумме слоёв ледяной корки отдельных гранул, радиус ядра эффективной гранулы равен эффективной сумме радиусов всех микрогранул и т.д.

Математическая модель. Направим ось x вниз и выберем систему координат так, как показано на рис. 1. Уравнения, описывающие процесс деградации газогидратов в рамках рассматриваемой постановки задачи можно записать в виде:

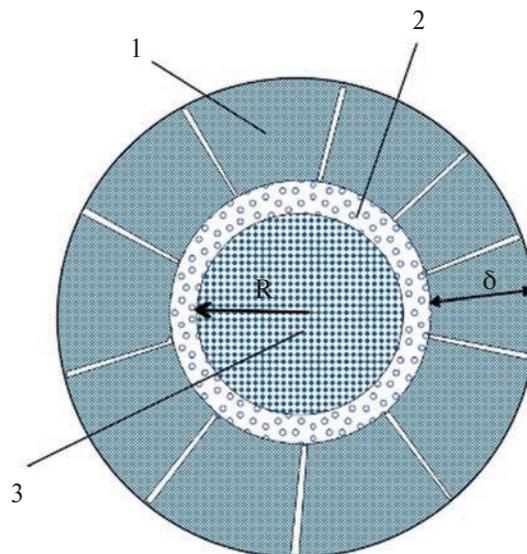


Рис. 2. Трёхслойная схема диссоциации гранулы газового гидрата: (1) – корка льда толщиной δ ; (2) – тонкий слой метана, образовавшийся при разложении газогидрата; (3) – нерастворившийся гидрат метана, термодинамические условия которого соответствуют стационарному состоянию.

$$v = -\frac{k_1}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (1)$$

$$\phi_g \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \rho_g \frac{\partial \phi_g}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_g v) = \frac{k_2 \rho_g}{\mu} \frac{q(p_0, p^0, p_\infty, p)}{\delta^2(t)},$$

$$\delta(t) = R(0) - R(t) = \sqrt{\gamma t} \quad (2)$$

$$\rho_g = \frac{p}{R_g T_0} \quad (3)$$

Здесь: v – скорость фильтрации газа; t – время; ϕ_g – доля пор пласта занятая газом; k_1, k_2 – эффективные проницаемости пласта в целом и корки льда в гранулах газогидрата; ρ_g – плотность газа; p – давление газа; T_0 – заданная температура газа; R_g – удельная газовая постоянная метана; μ – вязкость газа; $\delta(t)$ – толщина корки льда в эффективной грануле газогидрата; $R(0), R(t)$ – внешний и внутренний радиусы корки льда; γ – эффективный коэффициент характеризующий скорость движения фронта фазового перехода вглубь ядра гранулы газогидрата; $q(p_0, p^0, p_\infty, p)$ – функция определяющая зависимость интенсивности разложения газогидрата от давления; $p_\infty(t)$ – давление на нижней границе пласта, определяемое из решения задачи.

В системе (1)–(3) первое уравнение есть закон Дарси для фильтрации газа в пласте, второе – уравнение баланса массы газа, третье – уравнение состояния газа. Отметим, что последнее слагаемое в уравнении (2) – есть источник газа, связанный с разложением газогидрата в гранулах.

Далее условие на нижней границе пласта заменяется условием на бесконечности, что позволит найти аналитическое решение задачи и не приведёт ни к качественным, ни к количественным искажениям результатов.

Перепишем (1)–(3) вместе с граничными и начальными условиями в виде:

$$\phi \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k_1 p}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{k_2 p q(p_0, p^0, p_\infty, p)}{\mu \gamma t},$$

$$\phi = \phi_g + p \frac{\partial \phi_g}{\partial p} \tag{4}$$

$$p(0, t) = p^0, \quad \frac{\partial p}{\partial x}(\infty, t) = 0 \tag{5}$$

$$p(x, 0) = p_0 \tag{6}$$

В дальнейшем в (4) ϕ будем относить к некоторому среднему давлению, и считать постоянной величиной.

Определим функцию $q(p_0, p^0, p_\infty, p)$. В задаче (4)–(6) в результате деградации газогидрата давление в произвольной конечной точке должно стремиться к внешнему давлению p^0 , поэтому полагаем, что

$$q(p_0, p^0, p_\infty, p) \rightarrow 0, \quad \text{при } p \rightarrow p^0 \tag{7}$$

На бесконечности же должно выполняться условие

$$q(p_0, p^0, p_\infty, p) \rightarrow p_0 - p_\infty, \quad \text{при } p \rightarrow p_\infty \tag{8}$$

Простейшую функцию, удовлетворяющую условиям (7)–(8) можно записать в виде:

$$q(p_0, p^0, p_\infty, p) = \frac{p_0 - p_\infty}{p_\infty - p^0} (p - p^0) \tag{9}$$

Введём масштабы:

$$[t] = t_0, \quad [x] = l, \quad [p] = p^0 \tag{10}$$

Обозначая безразмерное давление буквой σ , имеем:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{k_1 p^0 t_0}{\phi \mu l^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right) + \frac{k_2 p^0 \sigma}{\phi \mu \gamma} \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma_\infty - 1} \frac{\sigma - 1}{t},$$

$$\sigma = \frac{p}{p^0}, \quad \sigma_0 = \frac{p_0}{p^0}, \quad \sigma_\infty = \frac{p_\infty}{p^0}$$

Линеаризуя это уравнение с использованием некоторого среднего давления \bar{p} , получим:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{k_1 \bar{p} t_0}{\phi \mu l^2} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} + \frac{k_2 \bar{p}}{\phi \mu \gamma} \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma_\infty - 1} \frac{\sigma - 1}{t}$$

Или вместе с граничными условиями

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = a_1 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} + a_2 \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma_\infty - 1} \frac{\sigma - 1}{t},$$

$$\sigma(0, t) = 1, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial x}(\infty, t) = 0$$

$$a_1 = \frac{k_1 \bar{p} t_0}{\phi \mu l^2}, \quad a_2 = \frac{k_2 \bar{p}}{\gamma \mu \phi} \tag{11}$$

$$\sigma = \frac{p}{p^0}, \quad \sigma_0 = \frac{p_0}{p^0}, \quad \sigma_\infty = \frac{p_\infty}{p^0} \tag{12}$$

Как уже отмечалось во введении, в случае отсутствия в корке льда связанных микро- и мезопор и трещин, и газ переходит из гидратной фазы в свободную фазу путём диффузии газа через лёд, в (11) коэффициент a_2 запишется как $a_2 = D / (\gamma \phi)$, где D коэффициент диффузии газа через лёд.

Найдем, безразмерное давление на бесконечности $\sigma_\infty(t)$, которое, в силу второго уравнения (5), зависит только от времени. В этом случае из (11) имеем уравнение

$$\frac{d\sigma_\infty}{dt} = a_2 \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{t}$$

Интегрируя это уравнение, имеем

$$\sigma_\infty(t) = \sigma_0 - C_0 t^{-a_2} \tag{13}$$

Здесь постоянная C_0 связана с начальной гидратонасыщенностью пласта.

Осталось найти безразмерное давление σ , которое удовлетворяет задаче (11).

Будем искать решение этой задачи в виде

$$\sigma = 1 + (\sigma_0 - 1 - C_0 t^{-a_2}) f(\xi), \quad \xi = \frac{x}{\sqrt{t}} \tag{14}$$

Где $f(\xi)$ – искомая функция.

Подставляя (14) в (11), получим

$$-\frac{\xi}{2} \frac{df}{d\xi} = a_1 \frac{d^2 f}{d\xi^2}$$

$$f(0) = 0, \quad f(\infty) = 1 \tag{15}$$

Решение (15) имеет вид

$$f = \operatorname{erf} \left(\frac{\xi}{\sqrt{2a_1}} \right) \quad (16)$$

Таким образом, получили следующее распределение безразмерного давления в газе

$$\sigma = 1 + (\sigma_0 - 1 - C_0 t^{-a_2}) \operatorname{erf} \left(\frac{\xi}{\sqrt{2a_1}} \right), \quad \xi = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (17)$$

Скорость изменения остаточной гидратонасыщенности запишется в виде

$$\begin{aligned} \frac{R_g T_0 (1 - \gamma_i) \rho_h}{p^0} \frac{\partial S_h}{\partial t} &= -a_2 \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma_\infty - 1} \frac{\sigma - 1}{t} = \\ &= -a_2 C_0 t^{-a_2 - 1} \operatorname{erf} \left(\frac{\xi}{\sqrt{2a_1}} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь S_h – остаточная гидратонасыщенность, ρ_h – плотность газогидрата; γ_i – массовая доля воды (льда) в газогидрате; $(1 - \gamma_i)$ – массовая доля газа в газогидрате.

Формула (18) означает, что интенсивность источника свободного газа в (11) определяется скоростью уменьшения массы газа в гидратном состоянии.

Интегрируя (18) в первом приближении получим

$$S_h = \frac{p^0}{R_g T_0 (1 - \gamma_i) \rho_h} C_0 t^{-a_2} \operatorname{erf} \left(\frac{\xi}{\sqrt{2a_1}} \right), \quad \xi = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (19)$$

Равенство (19) даёт смешанную кинетику. При этом за собственную кинетику газогидрата отвечает коэффициент a_2 , а за влияние на кинетику фильтрации газа коэффициент a_1 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Для экспериментального моделирования кинетики диссоциации включений гидрата метана в мёрзлых породах при снижении внешнего давления использовалась специальная установка, позволяющая проводить искусственное гидратонасыщение грунтовых сред при заданных термобарических условиях в широком диапазоне температур и давлений. В качестве объекта исследования использовался песок, отобранный из газопроявляющих горизонтов мёрзлых пород на севере Западной Сибири. В грунте преобладала песчаная фракция 0.25–0.1 мм (около 95.6%), доля пылевой фракции (0.05–0.001 мм)

составляла около 3.7%, содержание частиц менее 0.001 мм не превышало 0.7%. Преобладающим минералом был кварц. Песок характеризовался низкой степенью засоленности (не более 0.05%).

Экспериментальная установка. Установка (производство Top Industrie, Франция) представляла собой барокамеру объёмом 570 см³ (внутренний диаметр 70 мм, высота 150 мм) с рабочим давлением до 15 МПа. Установка была оснащена жидкостным криостатом (JULABO, Германия), что даёт возможность задавать рабочую температуру от –20°C до +40°C. Температура в барокамере поддерживалась с точностью 0.1°C, а давление в барокамере фиксировалось с точностью 0.1 МПа [19]. Барокамера представляла собой герметичный стальной цилиндр, оснащённый термоизоляционным кожухом с подводными трубками для подачи охлаждающей жидкости. Внутри барокамеры помещается грунтовый образец диаметром 4.6 см и высотой ≈ 10 см в пластиковом контейнере. В крышку барокамеры вмонтированы два датчика температуры длиной 40 и 60 мм и диаметром 1 мм, а также фитинги для подвода и измерения давления газа.

Методика экспериментальных исследований. Методика получения гидратонасыщенной среды включала подготовку образца грунта заданной влажности, помещение его в кернодержатель барокамеры, замораживание до –6...–8°C, подача метана до давления выше равновесного для гидратообразования (6–8 МПа), насыщение мёрзлого образца гидратом метана в течение нескольких суток при фиксированной отрицательной температуре. Для увеличения гидратосодержания в образцах использовались дополнительные циклы замораживания–оттаивания (от –6...–8°C до +2°C). При таянии льда процесс образования гидратов в поровом пространстве усиливался, благодаря созданию дополнительных газо-водных контактов [19]. После завершения гидратонакопления замороженный гидратонасыщенный образец переводился при фиксированной отрицательной температуре (около –6°C) в неравновесные условия. Для этого давление в барокамере с образцом снижалось до 0.1 МПа [6, 11, 19].

В результате анализа изменения термобарических условий в барокамере в ходе экспериментов определялись параметры фазовых переходов и характеристики гидратосодержания в грунтовых образцах. Для оценки кинетики диссоциации порового гидрата с использованием PVT-метода [6, 11, 19] на каждый момент времени находились параметры гидратонасыщенности (S_h) и

коэффициент гидратности (доля поровой влаги, перешедшей в гидрат, K_h).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Результаты проведенных экспериментов показали, что при снижении давления ниже равновесного в мёрзлых гидратосодержащих грунтах наблюдается эффект самоконсервации гидрата метана, который выражается в замедлении или затухании темпов диссоциации порового газогидрата. При этом эффективность самоконсервации будет зависеть от ряда факторов: величины газового давления и температуры, дисперсности, начальной влажности (льдиности). В ходе экспериментов было выявлено, что снижению интенсивности диссоциации поровых гидратов в мерзлых породах при снижении давления ниже равновесного в диапазоне температур от -3° до -9° способствует песчаный состав коллекторов, повышение газового давления и содержания льда в поровом пространстве, а также уменьшение засоленности [6, 11].

Кроме того, в работе [6] была установлена возможность длительной сохранности гидратов метана в метастабильном состоянии, характерная для низкотемпературных ($-4...-5^\circ$ и ниже) песчаных и супесчаных горизонтов с низкой засоленностью и высокой льдонасыщенностью (рис. 3).

На основе аппроксимации экспериментальных данных в работе [6] (рис. 3) была предложена аналитическая зависимость остаточной гидратонасыщенности от времени в виде:

$$S_h = At^{-n}, \quad n = 0.15 - 0.17, \quad A = const \quad (20)$$

где t – время жизни самосохраняющегося порового газогидрата; n – константа в пределах $0.15 - 0.17$; A относится к исходному содержанию порового гидрата.

Уравнение (20) может быть использовано для прогнозирования изменений гидратонасыщенности мёрзлых грунтов в случае самосохранения поровых гидратов. Согласно прогностической кривой, остаточное содержание гидратов за время порядка несколько десятков тысяч лет может быть на уровне нескольких процентов, что подтверждает возможность длительного (тысячи лет) существования реликтовых газогидратных в толщах мёрзлых пород севера Западной Сибири.

Экспериментальные данные, представленные в работе Е. Чувилина с соавторами [11],

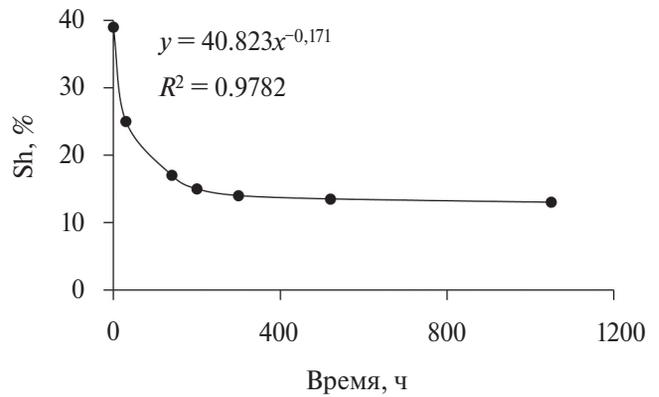


Рис. 3. Изменение во времени гидратонасыщенности (S_h) мёрзлого песка при -6°C при снижении газового давления от равновесного до 0.1 МПа.

полученные по результатам физического моделирования процессов диссоциации и самоконсервации поровых гидратов метана в мёрзлых песчаных образцах, отобранных из газопроявляющих горизонтов криолитозоны, позволили выделить основные характеристики геологической среды, влияющие на интенсивность проявления самоконсервации (таблица 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Сравним результаты, полученные на основе предложенной математической модели, которые следуют из (19), с результатами формулы (20) и таблицы 1, полученными на основе экспериментальных исследований. Из формулы (19), исключая переменную ξ , совместно с коэффициентами a_1, a_2 из формул (11), где среднее давление определено как $\bar{p} = (p_0 + p^0) / 2$, получим:

$$S_h = \frac{p^0}{R_g T_0 (1 - \gamma_i) \rho_h} C_0 t^{-a_2} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{2a_1 t}} \right) \quad (21)$$

$$a_1 = \frac{k_1 \bar{p} t_0}{\mu \phi l^2}, \quad a_2 = \frac{k_2 \bar{p}}{\gamma \mu \phi}, \quad \bar{p} = \frac{p_0 + p^0}{2} \quad (22)$$

Эти формулы позволяют определить локальную кинетику разложения газогидрата. Вдали от границы разгрузки пласта имеем

$$S_h = \frac{p^0}{R_g T_0 (1 - \gamma_i) \rho_h} C_0 t^{-a_2}$$

Вблизи границы разгрузки получим выражение

$$S_h \approx \frac{p^0}{R_g T_0 (1 - \gamma_i) \rho_h \sqrt{2a_1}} C_0 x t^{-a_2 - 1/2}$$

Таблица 1. Основные факторы, определяющие самоконсервацию поровых гидратов метана в мёрзлых породах*

Фактор	Влияние	Кинетика диссоциации гидрата метана в поровом пространстве мёрзлых образцов после сброса давления
Газовое давление	Повышение внешнего давления p^0 увеличивает сохранность порового гидрата	
Температура	Понижение величины отрицательной температуры снижает интенсивность диссоциации порового гидрата	
Начальная влажность (льдиистость)	Увеличение начальной льдиистости снижает интенсивность диссоциации порового гидрата	
Засоленность	Повышение ионов солей снижает устойчивость порового гидрата	
Глинистые частицы	Увеличение содержания глинистой компоненты снижает сохранность порового гидрата	

Примечание: * Рисунки приведены в соответствии с [11].

Отсюда следует, что вблизи границы разгрузки гидрат разлагается быстрее.

Усредняя (21) по большому отрезку (толщине пласта), получим

$$S_h = \frac{p^0}{R_g T_0 (\gamma_i - 1) \rho_h} C_0 t^{-a_2} \quad (23)$$

Сравнивая (23) и (20), получим

$$n = a_2 \quad (24)$$

$$A = \frac{p^0}{R_g T_0 (1 - \gamma_i) \rho_h} C_0 \quad (25)$$

Здесь C_0 – постоянная величина, характеризующая начальный объём газа в пласте или образце.

Формулы (24), (25) и (22) показывают, как зависит показатель степенного закона разложения газогидрата (20) и коэффициент этого закона от параметров задачи. Таким образом, рассматриваемая модель даёт степенной закон (23), как и эксперимент (20) с показателем степени (24) и коэффициентом (25).

Далее рассмотрим свойства, полученные из экспериментов (таблица 1), опираясь на равенства (21)–(25):

Льдистость. Увеличение льдистости в данной модели означает уменьшение проницаемости k_1 , т.е. уменьшение a_1 . Как видно из (21)–(22) с уменьшением a_1 , величина остаточной гидратонасыщенности S_h в произвольной точке x растёт. Это следует так же из общих физических соображение, поскольку плохой отвод газа из пласта приводит к увеличению давления в нём и соответственно к замедлению разложения газогидрата.

Температура. Как известно, с уменьшением температуры уменьшается равновесное давление p_0 , а вместе с ним и \bar{p} (22) и, соответственно, уменьшается параметр $a_2 = n$, это значит, что показательная функция t^{-a_2} увеличивается. Кроме того, с уменьшением температуры растёт и коэффициент в законе (23). Поэтому согласно (23) с уменьшением температуры S_h возрастает.

Давление. Согласно (25) с ростом внешнего давления p^0 параметр A растёт, а вместе с ним, согласно (23), растёт и остаточная гидратонасыщенность.

Солёность. В модели солёность не рассматривается, однако если учесть, что исходное равновесное давление p_0 растёт с ростом солёности, а вместе с ним растёт и a_2 (22), то получается, что

остаточная гидратонасыщенность уменьшается с ростом солёности.

Таким образом, при выбранных параметрах имеем не только качественное, но хорошее количественное согласие с экспериментом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты математического моделирования диссоциации порового гидрата метана в мёрзлых породах по предложенной авторами модели позволяют описать кинетику замедления разложения порового гидрата при снижении равновесного давления, связанную с проявлением эффекта самоконсервации, которая ранее была выявлена в ходе экспериментальных исследований. По данным математического и физического моделирования скорость снижения остаточной гидратонасыщенности мёрзлых пород в условиях метастабильности порового гидрата носит степенной характер, что указывает на возможность длительной сохранности гидратов в поровом пространстве мёрзлых пород при давлениях ниже равновесного.

Использование математического моделирования позволило предложить более общий (по сравнению со степенным) закон кинетики разложения порового газогидрата, который учитывает фильтрацию газа в пласте, а также его разгрузку через верхнюю границу. Кроме того, на основе математического исследования была установлена явная зависимость коэффициента степенного закона A и его показателя степени n от параметров задачи a_1 , a_2 , определяемых свойствами пласта, газогидрата и покрывающей газогидрат пленки льда. При этом полученные зависимости по кинетике диссоциации порового гидрата в мёрзлых породах не только подтверждают влияние факторов природной среды, полученных экспериментальным путем, но и позволяют объяснить их.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (гранты 22-67-00025, 21-77-10074, 22-17-00112). Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за поддержку в рамках проекта “Приоритет-2030”, оказанную Томскому государственному университету.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Истомин В. А., Якушев В. С.* Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 235 с.

2. Романовский Н. Н. Основы криогенеза литосферы. М.: Издательство Московского университета. 1993. 336 с.
3. Chuvilin E. M., Yakushev V. S., Perlova E. V. Gas and possible gas hydrates in the permafrost of Bovannenkovо gas field, Yamal Peninsula, West Siberia // Polarforschung. 2000. 68. P. 215–219.
4. Трофимук А. А., Макогон Ю. Ф., Якушев В. С. Влияние динамики зон гидратообразования на температурный режим горных пород в области распространения криолитозоны // Геология и геофизика (Советская геология и геофизика). 1986. 27(11). С. 3–10.
5. Якушев В. С. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне. М.: ВНИИГАЗ, 2009. 192 с.
6. Chuvilin E., Bukhanov B., Davletshina D., Grebenkin S., Istomin V. Dissociation and Self-Preservation of Gas Hydrates in Permafrost // Geosciences. 2018. 8(12). P. 431:1–431:12.
7. Ершов Е. Д., Лебедеко Ю. П., Чувилин Е. М., Истомин В. А., Якушев В. С. Особенности существования газовых гидратов в криолитозоне // Доклады Академии наук. 1991. 321(4). С. 788–791.
8. Якушев В. С., Перлова Е. В., Махонина Н. А., Чувилин Е. М., Козлова Е. В. Газовые гидраты в отложениях материков и островов // Российский химический журнал. 2003. № 3. С. 80–90.
9. Nachikubo A., Takeya S. Chuvilin E., Istomin V. Preservation phenomena of methane hydrate in pore spaces // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. 13. P. 17449–17452.
10. Поденко Л. С., Драчук А. О., Молокотина Н. С., Нестеров А. Н. Влияние наночастиц диоксида кремния на кинетику образования и эффективность самоконсервации гидрата метана, получаемого в “сухой воде” // Журнал физической химии. 2018. 92(2). С. 239–246.
11. Chuvilin E., Davletshina D., Bukhanov B., Mukhametdinova A., Istomin V. Formation of metastability of pore gas hydrates in frozen sediments: experimental evidence // Geosciences. 2022. 12(11). <https://doi.org/10.3390/geosciences12110419>
12. Mimachi H., Takeya S., Yoneyama A., Hyodo K., Takeda T., Gotoh Y., Murayama T. Natural gas storage and transportation within gas hydrate of smaller particle: Size dependence of self-preservation phenomenon of natural gas hydrate // Chem. Eng. Sci. 2014. 118. P. 208–213.
13. Misyura S. Y., Donskoy I. G. Dissociation of natural and artificial gas hydrate // Chemical Engineering Science. 2016. 148. P. 65–77.
14. Баренблатт Г. И., Лобковский Л. И., Нугматулин Р. И. Математическая модель истечения газа из газонасыщенного льда и газогидратов // ДАН. 2016. 470(4). С. 458–461.
15. Рамазанов М. М., Лобковский Л. И. Фронтальной режим тепломасспереноса в газогидратном пласте в условиях отрицательных температур // Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа. 2018. № 4. С. 75–89.
16. Лобковский Л. И., Рамазанов М. М. К теории фильтрации в среде с двойной пористостью // ДАН. 2019. Т. 484. № 3. С. 348–351.
17. Власов В. А. Математическая модель эффекта самоконсервации газовых гидратов // Инженерно-физический журнал. 2019. Т. 92. № 6. С. 2449–2457.
18. Lobkovsky L. I., Ramazanov M. M., Semiletov I. P., Alekseev D. A. Mathematical model of the decomposition of unstable gas hydrate accumulations in the cryolithozone // Geosciences. 2022. 12(9). P. 345. <https://doi.org/10.3390/geosciences12090345>.
19. Chuvilin E. M., Davletshina D. A., Lupachik M. V. Hydrate formation in frozen and thawing methane-saturated sediments // Earth's Cryosphere. 2019. 23(2). P. 44–52. <https://doi.org/10.21782/EC2541-9994-2019-2>.
20. Shakhova N., Semiletov I., Sergienko V., Lobkovsky L., Yusupov V., Salyuk A., Salomatin A., Chernykh D., Kosmach D., Panteleev G., Nicolsky D., Samarkin V., Joye S., Charkin A., Dudarev O., Meluzov A., Gustafsson O. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice // Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci. 2015. 373(2052). <https://doi.org/10.1098/rsta.2014.0451>

DISSOCIATION KINETICS OF METHANE HYDRATE IN FROZEN ROCKS AT DECREASING EXTERNAL PRESSURE: MATHEMATICAL AND LABORATORY MODELING

M. Ramazanov^{1,2,*}, N. Bulgakova^{1,3}, Academician of the RAS L. Lobkovsky^{4,5}, E. Chuvilin^{5,6}, D. Davletshina^{2,5,6}, N. Shakhova^{2,5,7}

¹*Institute for Problems of Geothermy and Renewable Energy, Branch of the Joint Institute of High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russian Federation*

²*Sadovsky Institute of Geosphere Dynamics, Moscow, Russian Federation*

³*Dagestan State University of National Economy, Makhachkala, Russian Federation*

⁴*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

⁵*Science Department, Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*

⁶*Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology (Skoltech), Skolkovo Innovation Center, Moscow, Russian Federation*

⁷*V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*

Dissociation of pore methane hydrate in ice- and gas-bearing sediments at external pressure below the equilibrium has been simulated in mathematical and physical (laboratory) models. The mathematical model, along with the experiment, provides constraints on dissociation kinetics. The suggested theoretical model confirms the trend of decreasing hydrate saturation of frozen soil $S_h \sim A\tau^{(-n)}$, observed previously in experiments. The physical model makes basis for calculating the coefficients A and n , while the mathematical modeling shows how the coefficients depend on the problem parameters. The theoretical estimates agree with the experimental results, both qualitatively and quantitatively. The results of mathematical and physical modeling have implications for key factors that control self-preservation of pore methane hydrates in frozen sediments.

Keywords: permafrost; methane hydrate; porous media; dissociation; self-preservation, mathematical modeling, experimental modelling