

УДК 532.529:536.42

© 1992 г. Н. А. ГУМЕРОВ

АВТОМОДЕЛЬНЫЙ РОСТ СЛОЯ ГАЗОВОГО ГИДРАТА, РАЗДЕЛЯЮЩЕГО ГАЗ И ЖИДКОСТЬ

Существует диапазон давлений и температур, при которых чистая вода является жидкостью, однокомпонентное вещество (гидратообразователь) — газом, а их нестехиометрическое соединение представляет собой твердый кристалл (газовый гидрат) [1, 2]. В общем случае жидкость и газ не однокомпонентны: первая фаза является водным раствором гидратообразователя, а вторая состоит из гидратообразователя и паров воды. Газовый гидрат можно рассматривать как твердый двухкомпонентный раствор, в котором при наличии градиентов концентрации и температуры происходят процессы диффузии и теплопроводности. Если граница контакта жидкости и газа помещена в упомянутые выше условия, то на ней возникает слой газового гидрата, рост которого может лимитироваться диффузией и теплопроводностью в газе, жидкости и твердом теле.

В работе изучается плоская одномерная задача стефановского типа о росте слоя твердой фазы, разделяющего газ и жидкость. Получено автомодельное решение и необходимые условия его существования. Приводится ряд оценок характерных скоростей роста слоя, перепадов концентраций и температур в фазах, а также анализ результатов расчетов роста гидратного слоя в системе вода — метан при давлении 10 МПа и температуре 283 К.

1. Постановка задачи. В момент времени $t=0$ газ и жидкость занимают полупространства $x < 0$ и $x > 0$ соответственно. Давления и температуры в газе и в жидкости на бесконечности совпадают и равны p_∞ и T_∞ , причем $p_\infty > p.(T_\infty)$, где $p.(T)$ — линия трехфазного равновесия газа, жидкости и гидрата [1]. На плоской границе контакта при $t > 0$ существует слой твердой фазы, разделяющий газ и жидкость, который растет за счет диффузии и теплопроводности.

Анализ характерных скоростей, размеров зон, перепадов температур и концентраций, реализующихся при гидратообразовании, позволяет принять следующие упрощения для рассматриваемой задачи: газ и жидкость — идеальные, несжимаемые; газовый гидрат — абсолютно твердое тело; градиенты давления в характерной области изменения температуры и концентрации малы настолько, что давление можно считать однородным по пространству и постоянным $p = p_\infty$; теплофизические свойства газового и жидкого растворов равны соответствующим свойствам чистого гидратообразователя и воды (обычно имеет место малая растворимость гидратообразователя в воде и малая концентрация паров воды в газе [1, 2]); диффузионные и тепловые потоки в средах связаны с соответствующими градиентами концентрации и температуры законами Фика и Фурье, перекрестные эффекты диффузии и теплопроводности в объеме фаз несущественны. В результате исходные уравнения, описывающие конвективную диффузию и теплопроводность, имеют вид [3, 4]

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} + v_v \frac{\partial c_v}{\partial x} = D_v \frac{\partial^2 c_v}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial T_v}{\partial t} + v_v \frac{\partial T_v}{\partial x} = \kappa_v \frac{\partial^2 T_v}{\partial x^2}$$

$$j_v = -\rho_v L_v \frac{\partial c_v}{\partial x}, \quad q_v = -\lambda_v \frac{\partial T_v}{\partial x}, \quad \kappa_v = \frac{\lambda_v}{\rho_v C_v}$$

$$\rho_v, \kappa_v, C_v, D_v = \text{const}, \quad v_s = 0, \quad v = g, l, s$$

(1.1)

Здесь c — относительная массовая концентрация гидратообразователя ($(1 - c)$ — концентрация воды); T, v — температура и среднемассовая скорость; ρ, C — плотность и теплоемкость (для газа — при постоянном давлении); λ, κ, D — коэффициенты теплопроводности, температуропроводности и диффузии. Индексы g, l, s обозначают параметры газовой, жидкой и твердой фаз соответственно.

Для системы (1.1) помимо естественных краевых условий на бесконечности

$$T_g |_{x=-\infty} = T_l |_{x=\infty} = T_\infty, \quad c_g |_{x=-\infty} = c_{g\infty}, \quad c_l |_{x=\infty} = c_{l\infty} \quad (1.2)$$

должны быть поставлены условия на подвижных межфазных границах $x = a_{gs}(t)$ и $x = a_{sl}(t)$.

Поскольку в силу принятых допущений процесс будет изобарическим, то, полагая квазиравновесность фазовых переходов, условие термодинамического равновесия на границе $x = a_{\nu\mu}$ между фазами ν и μ можно записать в виде

$$T_\nu = T_\mu = T_{\nu\mu} = T_{\mu\nu}, \quad c_\nu = c_{\nu\mu}(T_{\nu\mu}) \quad (c_{\nu\mu} \neq c_{\mu\nu}), \quad \nu, \mu = g, l, s \quad (1.3)$$

Зависимость $c_{\nu\mu}(T)$ равновесной концентрации гидратообразователя в фазе ν на границе ее контакта с фазой μ определяется изобарической диаграммой фазового равновесия двухкомпонентной системы вода — гидратообразователь (эта диаграмма изображает решения системы уравнений $M_i^\nu(p_\infty, T, c_\nu) = M_i^\mu(p_\infty, T, c_\mu)$, $i = 1, 2$ где M_i^i — химический потенциал i -го компонента в фазе ν) [5].

Уравнения сохранения масс на межфазной границе $x = a_{\nu\mu}$; $\nu, \mu = g, l, s$ можно представить в форме

$$\rho_\nu \left(v_\nu - \frac{da_{\nu\mu}}{dt} \right) = \pm \xi_{\nu\mu}, \quad \rho_\nu^{(2)} \left(v_\nu^{(2)} - \frac{da_{\nu\mu}}{dt} \right) = \pm \xi_{\nu\mu}^{(2)}$$

$$\xi_{\nu\mu} = -\xi_{\mu\nu}, \quad \xi_{\nu\mu}^{(2)} = -\xi_{\mu\nu}^{(2)}, \quad \rho_\nu^{(2)} = c_{\nu\mu}\rho_\nu \quad (1.4)$$

Здесь $\xi_{\nu\mu}, \xi_{\nu\mu}^{(2)}$ — суммарный поток массы и поток массы гидратообразователя из фазы ν в фазу μ , отнесенные к единице поверхности; $\rho_\nu^{(2)}, v_\nu^{(2)}$ — плотность и скорость гидратообразователя со стороны фазы ν . Знак плюс берется, если координатная ось направлена от фазы ν к фазе μ , минус — в противном случае. Далее верхний знак соответствует направлению $\nu \rightarrow \mu$.

Второе соотношение (1.4) неудобно, так как вводит новые переменные $\xi_{\nu\mu}^{(2)}, \rho_\nu^{(2)}, v_\nu^{(2)}$. Его можно заменить следующим:

$$j_{\nu\mu} - j_{\mu\nu} = \mp (c_{\nu\mu} - c_{\mu\nu}) \xi_{\nu\mu}, \quad j_{\nu\mu} = j_\nu |_{x=a_{\nu\mu}} \quad (1.5)$$

Действительно, согласно определению диффузионного потока [4], его значение на межфазной поверхности $j_{\nu\mu}$ выражается формулой $j_{\nu\mu} = \rho_\nu^{(2)} (v_\nu^{(2)} - v_\nu)$. Отсюда и из (1.4) следует $j_{\nu\mu} = \pm (\xi_{\nu\mu}^{(2)} - c_{\nu\mu}\xi_{\nu\mu})$, т. е. скачок диффузионного потока имеет вид (1.5).

Уравнение сохранения энергии на границе $x = a_{\nu\mu}$ при естественных для задач такого типа упрощениях [4] имеет вид

$$q_{\nu\mu} - q_{\mu\nu} = \mp l_{\nu\mu}\xi_{\nu\mu}, \quad l_{\nu\mu} = -l_{\mu\nu}, \quad q_{\nu\mu} = q_\nu |_{x=a_{\nu\mu}} \quad (1.6)$$

где $l_{\nu\mu}$ — теплота, выделяющаяся при фазовом переходе $\nu \rightarrow \mu$.

Из (1.4)—(1.6) и условиях неподвижности твердой фазы ($v_s = 0$), учитывая направление координатной оси, можно найти

$$\xi_{gs} = -\rho_s \frac{da_{gs}}{dt}, \quad \xi_{ls} = \rho_s \frac{da_{sl}}{dt}$$

$$v_g = (1 - \rho_g^s) \frac{da_{gs}}{dt}, \quad v_l = (1 - \rho_l^s) \frac{da_{sl}}{dt}, \quad \rho_g^s = \frac{\rho_s}{\rho_g}, \quad \rho_l^s = \frac{\rho_s}{\rho_l}$$

$$j_{gs} - j_{sg} = -(c_{gs} - c_{sg}) \xi_{gs}, \quad j_{sl} - j_{ls} = (c_{sl} - c_{ls}) \xi_{ls} \quad (1.7)$$

$$q_{gs} - q_{sg} = -l_{gs} \xi_{gs}, \quad q_{sl} - q_{ls} = -l_{ls} \xi_{ls}$$

Система уравнений и граничных условий (1.1) — (1.3), (1.7) замкнута и при постановке соответствующих начальных условий может быть использована для решения плоских одномерных задач гидратообразования, когда определяющими являются процессы теплопроводности и диффузии гидратообразователя в жидкости, гидрате и в газе (в последнем случае лучше говорить о диффузии паров воды в газе). Рассматриваемый ниже автомодельный режим роста гидратного слоя реализуется при постоянстве температур и, следовательно, концентраций на межфазных границах во все время движения. Для существования автомодельного решения, кроме того, необходимо, чтобы рост гидрата происходил как в газ, так и в жидкость, поскольку диффузионное «размытие» концентрационных и температурных пограничных слоев в газе и в жидкости должно компенсироваться «поджатием» этих слоев за счет движения грани (пограничные слои стационарны), т. е. $da_{gs}/dt < 0$, $da_{ls}/dt > 0$.

2. Система алгебраических уравнений. Введем автомодельную переменную $\eta = xt^{1/2}$. Полагая, что межфазные границы перемещаются пропорционально $t^{1/2}$, и учитывая равенство нулю толщины гидратного слоя при $t = 0$, можно найти из (1.7)

$$v_v = \frac{V_v}{t^{1/2}}, \quad \xi_{vs} = \frac{\Xi_{vs}}{t^{1/2}}, \quad j_{vs} = \frac{J_{vs}}{t^{1/2}}, \quad q_{vs} = \frac{Q_{vs}}{t^{1/2}}$$

$$a_{gs} = -at^{1/2}, \quad a_{sl} = bt^{1/2} \quad (a, b > 0), \quad v = g, l \quad (2.1)$$

Задачи диффузии и теплопроводности в фазах принимают вид

$$\left(V_v - \frac{\eta}{2}\right) \frac{dc_v}{d\eta} = D_v \frac{d^2c_v}{d\eta^2}, \quad \left(V_v - \frac{\eta}{2}\right) \frac{dT_v}{d\eta} = \kappa_v \frac{d^2T_v}{d\eta^2}$$

$$J_v = -\rho_v D_v \frac{dc_v}{d\eta}, \quad Q_v = -\lambda_v \frac{dT_v}{d\eta}, \quad v = g, l, s \quad (2.2)$$

$$c_g |_{\eta=-\infty} = c_{g\infty}, \quad c_g |_{\eta=-a} = c_{gs}, \quad c_s |_{\eta=-a} = c_{sg}, \quad c_s |_{\eta=b} = c_{sl}$$

$$c_l |_{\eta=b} = c_{ls}, \quad c_l |_{\eta=\infty} = c_{l\infty}, \quad T_g |_{\eta=-\infty} = T_{\infty}, \quad T_g |_{\eta=-a} = T_{gs}$$

$$T_s |_{\eta=-a} = T_{gs}, \quad T_s |_{\eta=b} = T_{sl}, \quad T_l |_{\eta=b} = T_{sl}, \quad T_l |_{\eta=\infty} = T_{\infty} \quad (2.3)$$

Общее решение уравнений (2.2) имеет форму

$$c_v = A_{1v} \operatorname{erf} \left(\frac{\eta - 2V_v}{2D_v^{1/2}} \right) + A_{2v}, \quad T_v = B_{1v} \operatorname{erf} \left(\frac{\eta - 2V_v}{2\kappa_v^{1/2}} \right) + B_{2v} \quad (2.4)$$

где $\operatorname{erf}(x)$ — интеграл вероятности.

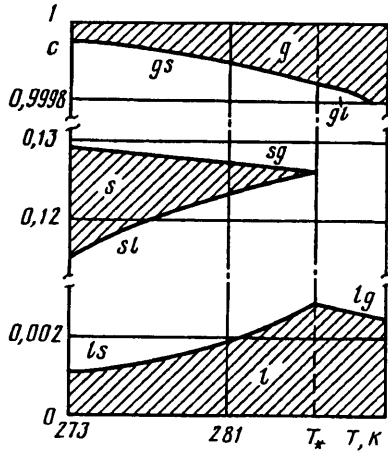
Определяя постоянные интегрирования из граничных условий (2.3), можно найти связь приведенных потоков J и Q с параметрами на границах.

Введем следующие безразмерные величины:

$$\alpha = \frac{a}{2D_s^{1/2}}, \quad \beta = \frac{b}{2D_s^{1/2}}, \quad L_s = \left(\frac{D_s}{\kappa_s} \right)^{1/2}, \quad r = \frac{l_{gs}}{l_{ls}}, \quad C_g^s = \frac{C_s}{C_g}, \quad C_l^s = \frac{C_s}{C_l}$$

$$R_g^s = \rho_g^s \left(\frac{D_s}{D_g} \right)^{1/2}, \quad R_l^s = \rho_l^s \left(\frac{D_s}{D_l} \right)^{1/2}, \quad S_g^s = \rho_g^s \left(\frac{D_s}{\kappa_g} \right)^{1/2}, \quad S_l^s = \rho_l^s \left(\frac{D_s}{\kappa_l} \right)^{1/2}$$

$$\sigma_g = \frac{c_{g\infty} - c_{gs}}{c_{gs} - c_{sg}}, \quad \sigma_l = \frac{c_{ls} - c_{l\infty}}{c_{sl} - c_{ls}}, \quad \sigma_{sg} = \frac{c_{sg} - c_{sl}}{c_{gs} - c_{sg}}, \quad \sigma_{sl} = \frac{c_{sg} - c_{sl}}{c_{sl} - c_{ls}}$$



Фиг. 1

$$\theta_g = \frac{C_g (T_{gs} - T_\infty)}{l_{gs}}, \quad \theta_l = \frac{C_l (T_{sl} - T_\infty)}{l_{ls}}, \quad \theta_{sg} = \frac{C_s (T_{sl} - T_{sg})}{l_{gs}},$$

$$\theta_{sl} = \frac{C_s (T_{sl} - T_{sg})}{l_{ls}} \quad (2.5)$$

Тогда из (2.1), (2.3) — (2.5), (1.3), (1.7) имеем систему из 10 трансцендентных уравнений относительно 10 неизвестных: $\alpha, \beta, \sigma_g, \sigma_l, \sigma_{sg}, \sigma_{sl}, \theta_g, \theta_l, \theta_{sg}, \theta_{sl}$

$$\sigma_{sg} \psi(\alpha, \beta) - \sigma_g \varphi(R_g^s \alpha) = 1, \quad \sigma_{sl} \psi(\beta, \alpha) - \sigma_l \varphi(R_l^s \beta) = 1$$

$$\theta_g \varphi(S_g^s \alpha) - \theta_s \psi(L_s \alpha, L_s \beta) = 1, \quad \theta_l \varphi(S_l^s \beta) + \theta_s \psi(L_s \beta, L_s \alpha) = 1$$

$$C_s^i \theta_l - r C_g^i \theta_g = \theta_{sl}, \quad \theta_{sl} = r \theta_{sg}$$

$$\sigma_g = \sigma_g(\theta_g), \quad \sigma_l = \sigma_l(\theta_l), \quad \sigma_{sg} = \sigma_{sg}(\theta_g, \theta_l), \quad \sigma_{sl} = \sigma_{sl}(\theta_g, \theta_l) \quad (2.6)$$

Здесь последние четыре соотношения определяются изобарической диаграммой фазового равновесия, через $\varphi(x)$ и $\psi(x, y)$ обозначены функции

$$\varphi(x) = [\pi^{1/2} x e^{x^2} \operatorname{erf} c(x)]^{-1}, \quad \operatorname{erf} c(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$$

$$\psi(x, y) = \{ \pi^{1/2} x e^{x^2} [\operatorname{erf}(x) + \operatorname{erf}(y)] \}^{-1} \quad (2.7)$$

3. Приближенное решение. В общем случае система (2.6) должна решаться численно. В связи с большой размерностью пространства параметров полное исследование решений (2.6) является труднообозримым. Тем не менее особенности фазовой диаграммы равновесия двухкомпонентной системы, содержащей газовый гидрат, позволяют произвести ряд упрощений и получить приближенное решение и некоторые оценки.

На фиг. 1 приведена изобарическая фазовая диаграмма [5] для системы вода — метан при давлении 10 МПа. Четыре линии, разделяющие однофазные (заштрихованные) и двухфазные области при температуре $T < T_*$ (область существования гидрата), представляют собой зависимости равновесных концентраций $c_{ls}, c_{sl}, c_{sg}, c_{gs}$ от температуры. В этой диаграмме обращает внимание то, что перепады концентраций в фазах при любых рассматриваемых температурах много меньше скачков концентрации на межфазных границах. Так, для системы вода — метан $c_{gs} - c_g \sim 10^{-4}$, $c_h - c_{l\infty} \sim 10^{-3}$, $c_{sg} - c_{sl} \sim 10^{-3}$, $c_{gs} - c_{sg} \sim 1$, $c_{sl} - c_{ls} \sim 10^{-1}$. Отсюда и из (2.5) следует $\sigma_g \sim 10^{-4}$, $\sigma_l \sim 10^{-2}$, $\sigma_{sg} \sim 10^{-3}$, $\sigma_{sl} \sim 10^{-2}$. Иными словами, в (2.6) имеются малые параметры.

Первые два уравнения (2.6) и вид функций φ и ψ (2.7) показывают, что при малых коэффициентах при этих функциях решение (2.6) должно определяться асимптотическим поведением φ и ψ при малых значениях аргументов

$$\varphi(x) \sim \frac{1}{\pi^{1/2}x}, \quad \psi(x,y) \sim \frac{1}{2x(x+y)} \quad (3.1)$$

Отсюда и из первых двух уравнений (2.6) находим

$$\sigma_{sg} - \frac{2\sigma_g}{R_g^s \pi^{1/2}} (\alpha + \beta) = 2\alpha (\alpha + \beta), \quad \sigma_{sl} - \frac{2\sigma_l}{R_l^s \pi^{1/2}} (\alpha + \beta) = 2\beta (\alpha + \beta) \quad (3.2)$$

Обозначая $\delta = \alpha + \beta$, видим, что

$$\alpha = \frac{\sigma_{sg}}{2\delta} - \frac{\sigma_g}{R_g^s \pi^{1/2}}, \quad \beta = \frac{\sigma_{sl}}{2\delta} - \frac{\sigma_l}{R_l^s \pi^{1/2}} \quad (3.3)$$

Складывая оба уравнения (3.2), получим квадратное уравнение относительно δ . Один корень этого уравнения отрицателен и лишен физического смысла, другой корень имеет вид

$$\delta = \frac{1}{2\pi^{1/2}} \left\{ \left[\left(\frac{\sigma_g}{R_g^s} + \frac{\sigma_l}{R_l^s} \right)^2 + 2\pi (\sigma_{sg} + \sigma_{sl}) \right]^{1/2} - \left(\frac{\sigma_g}{R_g^s} + \frac{\sigma_l}{R_l^s} \right) \right\} \quad (3.4)$$

Оценим теперь характерные перепады температур, реализующиеся в рассматриваемой задаче. Зависимость величин θ от α и β определяется решением системы четырех линейных уравнений относительно неизвестных θ (см. (2.6))

$$\theta_{sl} = \frac{\varphi_\alpha C_l^s - r\varphi_\beta C_g^s}{\varphi_\alpha \varphi_\beta + \varphi_\alpha \psi_{\beta\alpha} + \varphi_\beta \psi_{\alpha\beta}}, \quad \theta_{sg} = r\theta_{sl}$$

$$\theta_l = (1 - \psi_{\beta\alpha} \theta_{sl}) \varphi_\beta^{-1}, \quad \theta_g = (1 + \psi_{\alpha\beta} \theta_{sg}) \varphi_\alpha^{-1} \quad (3.5)$$

$$\varphi_\alpha = \varphi(S_g^s \alpha), \quad \varphi_\beta = \varphi(S_l^s \beta), \quad \psi_{\alpha\beta} = \psi(L_s \alpha, L_s \beta), \quad \psi_{\beta\alpha} = \psi(L_s \beta, L_s \alpha)$$

Оценки по теплофизическим параметрам воды и метана показывают, что перепады температур в системе не превышают долей градуса. Учитывая, что производные $dc_{\nu\mu}/dT$, оцененные по фазовой диаграмме, имеют порядки 10^{-3} — 10^{-4} град $^{-1}$, можно сделать вывод, что процесс практически изотермический, иными словами, система (2.6) может быть понижена до системы из первых двух уравнений с двумя неизвестными α и β (величины σ при этом следует полагать известными, так как $c_{\nu\mu}(T_{\nu\mu}) \approx c_{\nu\mu}(T_\infty)$, $\nu, \mu = s, g, l$).

4. Результаты расчетов и обсуждение. Отмеченные выше особенности системы (2.6) позволяют для ее решения организовать следующую итерационную процедуру. Вначале задаются $p_\infty, T_\infty, c_{g\infty}, c_{l\infty}$ и по фазовой диаграмме находятся параметры σ . Величины α и β определяются из первых двух уравнений (2.6).

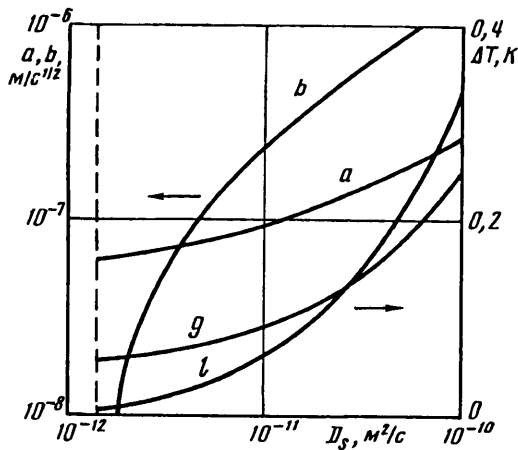
При положительных σ_g и σ_l сходимость к нужному корню дает, например, итерационный процесс

$$\alpha_{n+1} = \sigma_{sg} \Psi(\alpha_n, \beta_n) [1 + \sigma_g (R_g^s \alpha_n)^{-1} \Phi(R_g^s \alpha_n)]^{-1}$$

$$\beta_{n+1} = \sigma_{sl} \Psi(\beta_n, \alpha_n) [1 + \sigma_l (R_l^s \beta_n)^{-1} \Phi(R_l^s \beta_n)]^{-1}$$

$$\Phi(x) = x\varphi(x), \quad \Psi(x, y) = x\psi(x, y) \quad (4.1)$$

В качестве нулевого приближения можно взять приближенное решение (3.3), (3.4). После того как α и β найдены с необходимой точностью, вычисляются относительные перепады температур из



Фиг. 2

(3.5). Обычно одного приближения достаточно (квазиизотермичность), при желании всю процедуру можно повторить, используя найденные из первого приближения температуры для уточнения σ .

Расчеты по описанному алгоритму проводились для системы вода — метан при $T_\infty = 283$ К, $p_\infty = 10$ МПа ($p_s(T_\infty) = 7,7$ МПа, $T_s(p_\infty) = 285$ К) со следующими теплофизическими параметрами фаз [1, 2, 6, 7]:

$$D_g = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}, D_s = 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}, D_l = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$\kappa_g = 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}, \kappa_s = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}, \kappa_l = 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$\rho_g = 50 \text{ кг/м}^3, \rho_s = 900 \text{ кг/м}^3, \rho_l = 10^3 \text{ кг/м}^3$$

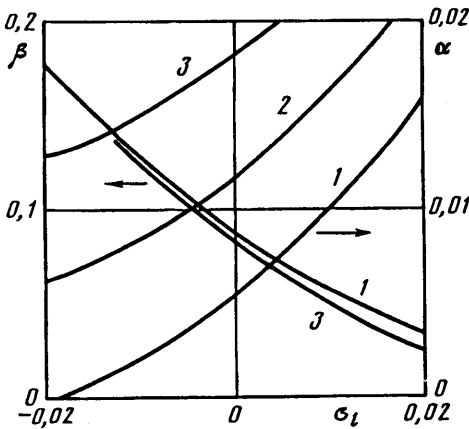
$$C_g = C_s = 3 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{град)}, C_l = 4 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{град)}$$

$$l_{gs} = 10^5 \text{ Дж/кг}, l_{ls} = 4 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг} \quad (4.2)$$

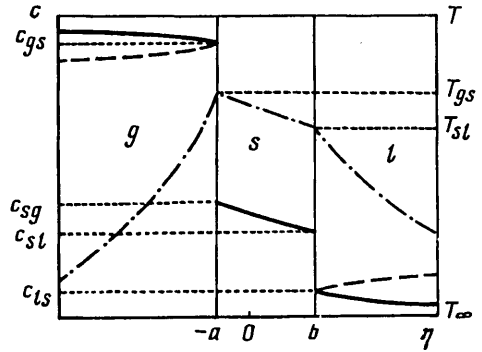
Экспериментальное значение коэффициента диффузии в гидрате, приводимое в [2], имеет разброс в два порядка. В связи с этим D_s в расчетах варьировалось в диапазоне $10^{-12} - 10^{-10}$ м²/с. На фиг. 2 представлена зависимость размерных коэффициентов роста гидрата в газе (a) и в жидкости (b), а также перепадов температур в газе $\Delta T_g = T_{gs} - T_\infty$ и в жидкости $\Delta T = T_{sl} - T_\infty$ от D_s , когда на бесконечности находятся чистые метан ($c_{g\infty} = 1$) и вода ($c_{l\infty} = 0$). Отметим, что в указанном диапазоне D_s точное решение, рассчитанное по итерационному алгоритму, практически не отличалось от приближенного (3.3) — (3.5).

Обратим внимание на одно интересное обстоятельство — существование некоторого критического значения D_s^* , такого, что при $D_s < D_s^*$ коэффициент $b < 0$ и, следовательно, автомодельное решение не существует (значение D_s^* отмечено на фиг. 2 вертикальной штриховой линией). Физически это можно интерпретировать так, что при низкой диффузионной проницаемости слоя, разделяющего газ и жидкость, скорость растворения гидрата в жидкости будет выше, чем скорость поступления метана, необходимого для образования гидрата, к границе $s - l$ (т. е. в этом случае метан и вода будут диффундировать друг в друга без образования гидрата). Значение D_s^* определяется насыщенностью газового и жидкого растворов на бесконечности σ_g и σ_l .

Область существования автомодельного решения можно оценить из (3.3), (3.4). Параметры σ_{sg} , σ_{sl} и δ всегда положительны. Величины σ_g и σ_l положительны, если соответствующие среды на бесконечности недосыщены (например, чистые метан и вода), и отрицательны, если газовый и жидкий растворы на бесконечности пересыщены. В последнем случае ($\sigma_g < 0$, $\sigma_l < 0$) α и β положительны и автомо-



Фиг. 3



Фиг. 4

дельное решение существует. Далее рассмотрим ситуации, когда в системе имеются недосыщенные растворы:

Пусть $\sigma_g < 0$, $\sigma_l > 0$. Тогда $\alpha > 0$, а условие $\beta > 0$ можно записать в виде

$$D_s > D_s^*, \quad D_s^* = \frac{2\sigma_l k_s D_l}{\pi (\sigma_{sl} \rho_l^2)}$$

$$k_* = \sigma \rho_{sg} - R_l^s \sigma_g \sigma_{sl}, \quad R_l^s = \frac{\rho_g}{R_l^g} = \frac{\rho_g}{\rho_l} \left(\frac{D_g}{D_l} \right)^{1/2} \quad (4.3)$$

Пусть $\sigma_g > 0$, $\sigma_l < 0$. Тогда $\beta > 0$, а условие $\alpha > 0$ получается из (4.3) перестановкой всех индексов g и l .

$$D_s > D_s^*, \quad D_s^* = - \frac{2\sigma_g k_s D_g}{\pi (\sigma_{sg} \rho_g^2) R_l^s} \quad (4.4)$$

Пусть $\sigma_g > 0$, $\sigma_l > 0$. Если $k_* > 0$, то критическое значение D_s^* определяется по (4.3), если $k_* < 0$, то по (4.4). Для ситуации, проиллюстрированной на фиг. 2, D_s^* определяется соотношением (4.3).

Критерии (4.3), (4.4) можно интерпретировать и таким образом, что если известен коэффициент D_s , то только при перепадах концентрации в средах, удовлетворяющих неравенствам (4.3), (4.4), существует автомодельное решение.

На фиг. 3 показана зависимость безразмерных коэффициентов роста α и β от приведенной насыщенности жидкости гидратообразователем σ_l . Расчеты проводились по формулам (3.3), (3.4) для системы вода — метан с параметрами (4.2) ($D_s > D_s^*$). Кривые 1—3 построены при $\sigma_g = 1,5 \cdot 10^{-4}$; 0; $-1,5 \cdot 10^{-4}$. Значения $\sigma_g = 1,5 \cdot 10^{-4}$ и $\sigma_l \approx 0,02$ соответствуют $c_{g\infty} = 1$ и $c_{l\infty} = 0$. При увеличении σ_g коэффициент α монотонно убывает, а при увеличении σ_l — растет. Для коэффициента β наблюдается обратная картина, хотя β слабо зависит от σ_g (кривая 2 для $\sigma = 0$ занимает промежуточное положение между 1 и 3 и на фигуре не приводится).

В заключение отметим отличительную особенность рассматриваемой задачи от классической автомодельной задачи Стефана о росте кристалла в пересыщенном растворе. Если в последней требование пересыщенности раствора, в котором происходит рост, является необходимым условием существования автомодельного решения, то в изучаемом случае это требование таковым не является, т. е. газ на бесконечности может быть недосыщен парами воды, а жидкость на бесконечности — недосыщена гидратообразователем, тем не менее рост слоя будет происходить за счет бинарной диффузии гидратообразователя и воды в твердой

фазе. На фиг. 4 схематически изображены профили концентрации (сплошные и штриховые линии) и температуры (штрихпунктир) в исследуемой системе (в реальном масштабе профили в газе и в жидкости значительно положе, чем в гидратном слое). Распределения концентрации в газе и в жидкости при их пересыщенности на бесконечности изображены штриховыми линиями — в этом случае рост слоя происходит независимо от того, есть диффузия в гидрате или ее нет. В случае недосыщенности этих растворов (сплошные линии) диффузия в гидрате имеет принципиальное значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
2. Макогон Ю. Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра, 1985. 232 с.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 763 с.
4. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
5. Гройсман А. Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. Новосибирск: Наука, 1985. 94 с.
6. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.

Тюмень

Поступила в редакцию
9.VI.1989