

УДК 536.421.4: 532.7

ДИНАМИКА РОСТА ДАВЛЕНИЯ ПРИ ЗАМЕРЗАНИИ ЗАМКНУТОГО ОБЪЕМА ВОДЫ С РАСТВОРЕННЫМ ГАЗОМ

Ю. А. Сигунов, Ю. А. Самылова

Сургутский государственный педагогический университет, 628417 Сургут
E-mail: sigunov_ua@mail.ru

Предложена и численно исследована модель замерзания замкнутого объема воды с растворенным в ней газом. Показано, что выделение газа при образовании льда приводит к существенной задержке момента резкого возрастания давления. При этом давление в процессе замерзания зависит не только от объема образовавшегося льда, но и от скорости замерзания, определяемой интенсивностью охлаждения, геометрией и размерами замерзающего объема.

Ключевые слова: замерзание, растворенный газ, диффузия, газовыделение, численное моделирование.

Введение. Замерзание водных сред в поровом пространстве грунтов, системах водоснабжения, внутри и вблизи скважин в многолетнемерзлых породах происходит в замкнутых объемах и обуславливает высокие давления, приводящие к неблагоприятным последствиям, таким как пучение грунтов [1], деформации, разрывы и смятия колонн скважин и трубопроводов [2]. Давление в незамерзшей области возрастает с увеличением объемной доли льда, что обусловлено его меньшей плотностью по сравнению с плотностью воды. Обычно при оценке изменения давления учитывается только сжимаемость воды и льда [2, 3]. В этом случае давление в незамерзшей области однозначно определяется объемной долей образовавшегося льда и не зависит от других факторов, влияющих на скорость замерзания.

В действительности вода даже при атмосферных условиях содержит растворенный воздух, объемная доля которого при температуре $T = 0$ °С составляет около 3,6 %, в других условиях концентрация растворенного газа может быть больше. При образовании льда молекулы газа практически полностью отторгаются в воду. При этом поток растворенного газа, возникающий на границе замерзания, превышает его диффузионные потоки в воде, приводя к увеличению концентрации газа вблизи поверхности льда и созданию условий для его выделения из раствора в свободную фазу. Аналогичные процессы имеют место при кристаллизации расплавов [4].

Появление в объеме свободного газа, даже в небольших количествах, может оказать сильное влияние на сжимаемость системы и скорость роста давления. В данной работе предложена и численно исследована математическая модель замерзания воды с растворенным газом в замкнутом объеме, включающая классическую формулировку задачи Стефана с подвижной границей фазового перехода с учетом отторжения растворенного в воде газа на фазовой границе, диффузионного переноса с возможным выделением газа в свободную фазу, изменения давления в системе с переменным количеством свободного газа и зависимости температуры замерзания от давления.

Расчет кинетики образования и роста пузырьков газа в перенасыщенном растворе (в том числе их количества и распределения по размерам) представляет самостоятельную, достаточно сложную задачу. Поэтому в рассматриваемой модели в первом приближении структура свободной газовой фазы не учитывается, а ее сжимаемость считается зависящей только от ее суммарного объема в незамерзшей среде. Зависимость скорости выделения газа в свободную фазу от концентрации в перенасыщенном растворе принимается в виде линейной функции, в которой, задавая значение коэффициента пропорциональности, можно моделировать временную задержку процесса консолидации молекул в пузырьки, повышающие сжимаемость среды. В модели не учитывается также возможность захвата пузырьков образующимися кристаллами льда вследствие микровозмущений границы замерзания.

Несмотря на ряд упрощающих допущений, рассматриваемая постановка задачи более полно описывает процессы замерзания в замкнутых объемах. Принципиальным отличием данной модели от случая, когда наличие растворенного газа не учитывается, является зависимость интенсивности роста давления от условий, определяющих скорость образования льда.

Для численного решения задачи теплообмена и диффузии с подвижной границей используется конечно-элементный метод на связанных подвижных сетках, предложенный в [5] для решения задач нелинейной теплопроводности и апробированный в [6] применительно к системам уравнений тепломассопереноса в задаче о замерзании раствора соли. При использовании связанных подвижных сеток расчет определяемых полей сводится к анализу перемещения точек с заданными узловыми значениями решения. Такой подход позволяет с минимальными вычислительными затратами определять границу фазового перехода, а также рассчитывать одновременно протекающие процессы теплообмена и диффузии, характерные скорости которых различаются на три порядка. В частности, связанная сетка автоматически распределяет узлы внутри тонкого диффузионного слоя, перемещающегося вместе с фазовой границей.

Постановка задачи. Рассматривается объем воды V_0 в виде плоского слоя толщиной R с теплоизолированной поверхностью $r = 0$ либо в виде цилиндрической или сферической области радиусом R . В начальном состоянии температура воды равна T_0 , давление — P_0 . В воде содержится растворенный газ с однородной равновесной объемной концентрацией C_0 . С поверхности $r = R$ происходит охлаждение по закону конвективного теплообмена или за счет поддержания на поверхности заданной температуры. В дальнейшем будем считать, что начальная температура T_0 равна температуре замерзания среды при заданном начальном давлении, а температура охлаждения $T_b < T_0$, так что при любых формах охлаждения замерзание начинается в начальный момент времени.

Рассматривается лишь кондуктивный механизм теплопереноса. Процесс теплообмена с одновременным замерзанием описывается одномерной системой уравнений в соответствующей системе координат:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_w}{\partial t} &= a_w \Delta T_w, & 0 < r < r_m(t), \\ \frac{\partial T_i}{\partial t} &= a_i \Delta T_i, & r_m(t) < r < R, & \quad \Delta T = \frac{1}{r^s} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^s \frac{\partial T}{\partial r} \right), \\ T_w = T_i = T_m(P), & \quad \lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial r} - \lambda_w \frac{\partial T_w}{\partial r} = -\rho_i L \frac{dr_m}{dt}, & r = r_m(t), \\ \lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial r} &= h(T_b - T_i) \quad \text{или} \quad T_i = T_b, & r = R, \\ r^s \frac{\partial T_w}{\partial r} &= 0, & r \rightarrow 0, \end{aligned}$$

$$T_w = T_0, \quad r_m = R, \quad t = 0.$$

Здесь T — температура; λ , a — коэффициенты тепло- и температуропроводности; $s = 0, 1, 2$ соответственно для плоской, цилиндрической и сферической геометрий; $T_m(P)$, L , $r_m(t)$ — температура, удельная теплота и координата границы фазового перехода вода — лед; P — давление; ρ — плотность; h — коэффициент теплоотдачи. Индексы w и i соответствуют воде и льду.

Температура замерзания зависит от давления по закону Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{dT_m}{dP} = \left(\frac{1}{\rho_w} - \frac{1}{\rho_i} \right) \frac{T_m + 273,2}{L},$$

где изменением плотностей воды и льда при увеличении давления можно пренебречь.

Отторжение растворенного газа при замерзании воды, перераспределение его концентрации вследствие диффузии и возможный процесс выделения газа в свободную фазу описываются уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D\Delta C - f(C), & 0 < r < r_m(t), \\ D \frac{\partial C}{\partial r} &= -C \frac{dr_m}{dt}, & r = r_m(t), \\ r^s \frac{\partial C}{\partial r} &= 0, & r \rightarrow 0, \\ C &= C_0, & t = 0, \end{aligned}$$

где D — коэффициент диффузии газа в воде; $f(C)$ — функция, определяющая интенсивность выделения газа из раствора при превышении концентрации газа, соответствующей равновесному давлению. Зависимость концентрации газа от давления принимается в соответствии с линейным законом Генри

$$C_{eq} = C_0 + \Gamma(P - P_0),$$

где Γ — константа растворимости. Охлаждение воды при выделении растворенного газа (ввиду его небольшой объемной доли) не учитывается.

При замерзании воды избыточный объем льда компенсируется соответствующим уменьшением объемов воды, а также льда и свободного газа за счет их сжимаемости. Таким образом, при увеличении объема льда на dV_i должно выполняться равенство

$$\left(1 - \frac{\rho_i}{\rho_w} \right) dV_i = -(\delta V_i + \delta V_w + \delta V_a), \quad (1)$$

где δV — изменение объемов соответствующих сред вследствие их сжимаемости; индекс a соответствует газу в свободном состоянии.

Учитывая сжимаемость только вследствие роста давления, для льда и воды получаем соотношения

$$\delta V_i = -\beta_i V_i dP, \quad \delta V_w = -\beta_w V_w dP, \quad (2)$$

а для газа имеем

$$V_a = \frac{(V_a)_0 P_0}{P}, \quad \delta V_a = -\frac{(V_a)_0 P_0}{P^2} dP. \quad (3)$$

Здесь β — коэффициент сжимаемости; $(V_a)_0$ — объем свободного газа V_a , приведенный к начальному давлению P_0 . Накопление свободного газа в системе рассчитывается интегрированием функции источника $f(C(r, t))$ в уравнении диффузии по области $0 < r < r_m(t)$

за весь промежуток времени. Для скорости выделения газа в свободную фазу принимается линейная зависимость

$$f(C) = k_c H(C - C_{eq})(C - C_{eq}),$$

где $H(C)$ — функция Хевисайда; k_c — коэффициент, имитирующий задержку, обусловленную консолидацией молекул в пузырьки, повышающие сжимаемость среды.

В безразмерных переменных

$$\xi = \frac{r}{R}, \quad \eta = \frac{r_m}{R}, \quad \tau = \frac{a_i t}{R^2}, \quad \theta = \frac{T_0 - T}{T_0 - T_b}, \quad \sigma = \frac{C}{C_0}, \quad \varphi = \frac{P}{P_0}$$

задача сводится к следующей системе уравнений:

$$\begin{aligned} \alpha \frac{\partial \theta_w}{\partial \tau} &= \Delta \theta_w, \\ \delta \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} &= \Delta \sigma - k_\sigma H(\sigma - \sigma_{eq})(\sigma - \sigma_{eq}), \quad 0 < \xi < \eta(\tau), \\ \frac{\partial \theta_i}{\partial \tau} &= \Delta \theta_i, \quad \eta(\tau) < \xi < 1, \\ \theta_w = \theta_i = \theta_m(\varphi), \quad -\frac{\partial \theta_i}{\partial \xi} + \varepsilon_m \frac{\partial \theta_w}{\partial \xi} &= \frac{1}{St} \frac{d\eta}{d\tau}, \\ \frac{\partial \sigma}{\partial \xi} &= -\delta \sigma \frac{d\eta}{d\tau}, \quad \xi = \eta(\tau), \\ \frac{\partial \theta_i}{\partial \xi} &= Bi(1 - \theta_i) \quad \text{или} \quad \theta_i = 1, \quad \xi = 1, \\ \xi^s \frac{\partial \theta_w}{\partial \xi} &= 0, \quad \xi^s \frac{\partial \sigma}{\partial \xi} = 0, \quad \xi \rightarrow 0, \\ \theta_w = 0, \quad \sigma = 1, \quad \eta = 1, \quad \tau = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $\alpha = a_i/a_w$; $\varepsilon_m = \lambda_w/\lambda_i$; $\delta = a_i/D$; $k_\sigma = k_c R^2/D$; $St = \lambda_i(T_0 - T_b)/(a_i \rho_i L)$ — число Стефана; $Bi = h\lambda_i/R$ — число Био.

Безразмерные зависимости для температуры замерзания и равновесной концентрации газа принимают вид

$$\theta_m(\varphi) = \theta_* + ((\theta_m)_0 - \theta_*) e^{-k_\theta(\varphi-1)}, \quad \sigma_{eq} = 1 + \gamma(\varphi - 1), \quad (5)$$

где $\theta_* = (T_0 + 273,2)/(T_b - T_0)$; $(\theta_m)_0$ — безразмерная начальная равновесная температура замерзания; $k_\theta = \chi P_0/(\rho_i L)$; $\gamma = \Gamma P_0/C_0$; $\chi = 1 - \rho_i/\rho_w$.

Для расчета давления в незамерзшей области по соотношениям (1)–(3) без учета изменения плотностей воды и льда в левой части (1) получаем дифференциальное уравнение с начальным условием

$$\frac{d\varphi}{d\psi} = \frac{\chi \varphi^2}{(b_1 - b_2 \psi) \varphi^2 + (1 - b_1 \varphi) \nu}, \quad \varphi(0) = 1, \quad (6)$$

где $\psi = V_i/V_0 = 1 - \eta(\tau)^{s+1}$ — объемная доля образовавшегося льда; $\nu = (V_a)_0/V_0$ — объемная доля свободного газа (приведенная к начальному давлению); $b_1 = \beta_w P_0$; $b_2 = (\beta_w - \beta_i) P_0$.

Количество накопленного свободного газа рассчитывается по соотношению

$$\nu(\tau) = \nu_0 + C_0(s+1)k_\sigma \int_0^\tau \int_0^{\eta(\tau)} H(\sigma - \sigma_{eq})(\sigma - \sigma_{eq}) \xi^s d\xi d\tau, \quad (7)$$

где ν_0 — начальная объемная доля свободного газа.

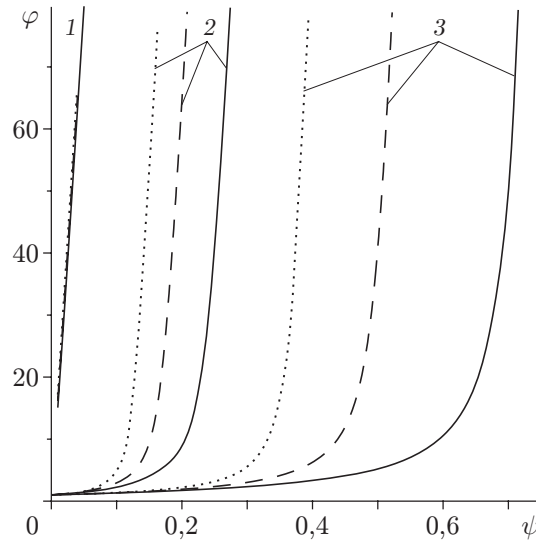


Рис. 1. Предельные оценки роста давления при образовании льда: сплошные линии — $C_0 = 0,1$, штриховые — $C_0 = 0,05$, пунктирные — $C_0 = 0$; 1 — $\nu_0 = 0$, 2 — $\nu_0 = 0,01$, 3 — $\nu_0 = 0,03$

Следует отметить, что на основе решения уравнения (6) можно получить предварительные предельные оценки роста давления $\varphi(\psi)$ при замерзании замкнутого объема для двух предельных идеализированных случаев отсутствия (при $\nu(\psi) = \nu_0$) и выделения всего растворенного газа из замерзшей воды в свободную фазу (при $\nu(\psi) = \nu_0 + C_0\psi$). Результаты сравнения решений для этих случаев, представленных на рис. 1, показывают, что они существенно различаются даже при малых значениях ν_0 и C_0 (за исключением случая отсутствия в начальный момент газа в свободном состоянии ($\nu_0 = 0$)). При $\nu_0 = 0$ выделение газа не приводит к увеличению сжимаемости среды вследствие мгновенного роста давления в начальный период замерзания. В действительности замерзающая среда всегда обладает некоторым начальным запасом сжимаемости, что можно моделировать ненулевым значением величины ν_0 в рассматриваемой модели. Из рис. 1 следует, что с увеличением ν_0 возможно усиление влияния растворенного газа на задержку роста давления.

Результаты моделирования. Задача (4)–(7) решалась численно с помощью неявной конечно-элементной схемы на связанных подвижных сетках [5, 6]. При этом автоматически выделяется граница фазового перехода и примыкающий к ней слой с возмущенной концентрацией растворенного газа. Как показали расчеты, при использовании данной схемы с различным числом узлов для решения уравнений теплопроводности и уравнений, описывающих диффузию и выделение растворенного газа, достаточно по 21 узлу. Для контроля отслеживался баланс объемов газа, отторгаемого при замерзании воды, растворенного в ней и выделившегося в свободную фазу. Различия результатов расчетов не превышало 0,25 % относительного значения параметра.

В расчетах использовались следующие исходные данные: $\lambda_w = 0,567$ Вт/(м·К), $\lambda_i = 2,22$ Вт/(м·К), $a_w = 1,35 \cdot 10^{-7}$ м²/с, $a_i = 1,14 \cdot 10^{-6}$ м²/с, $\rho_w = 1000$ кг/м³, $\rho_i = 917$ кг/м³, $L = 332 \cdot 10^3$ Дж/кг, $\beta_w = 5,1 \cdot 10^{-10}$ Па⁻¹, $\beta_i = 1,1 \cdot 10^{-10}$ Па⁻¹, $D = 1,6 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $\Gamma = 1,35 \cdot 10^{-7}$ м³/(м³·Па), $T_0 = 0$ °С, $P_0 = 10^5$ Па. В ходе численных экспериментов варьировались параметры, характеризующие интенсивность охлаждения (T_b , V_i), определяющие сжимаемость среды за счет наличия растворенного и свободного газа (C_0 , ν_0), а также коэффициент интенсивности выделения газа в свободную фазу k_σ , сопоставлялись решения с различной геометрией замерзающего объема.

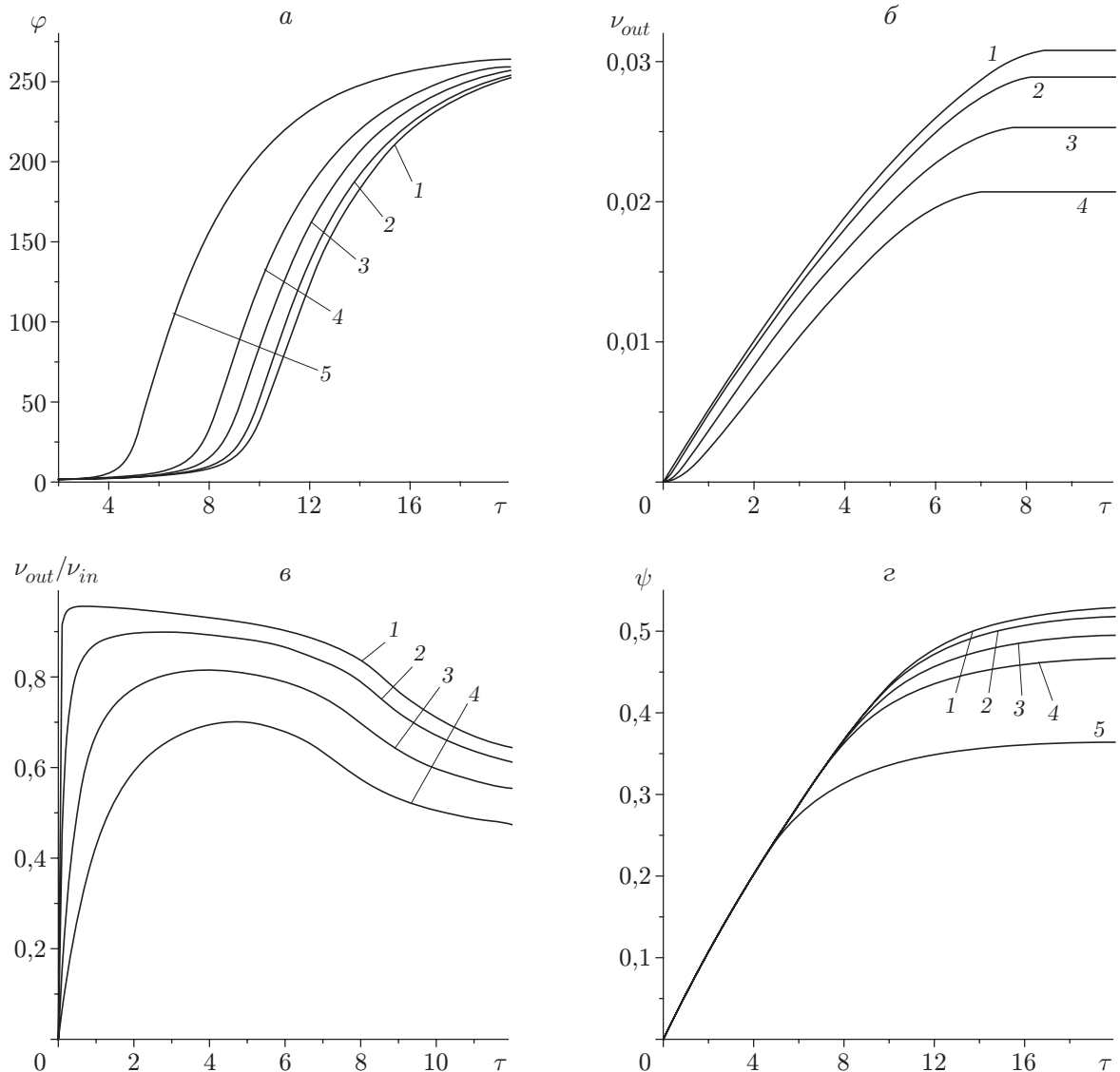


Рис. 2. Зависимости давления (а), суммарного объема выделившегося газа (б), отношения ν_{out}/ν_{in} (в) и объемной доли образовавшегося льда (г) от времени при различных значениях безразмерного коэффициента скорости газовыделения k_σ ($\nu_0 = 0,02$, $C_0 = 0,1$, $T_b = -2$ °С, $Bi = 5$):

1 — $k_\sigma = 10^5$; 2 — $k_\sigma = 10^4$; 3 — $k_\sigma = 2,5 \cdot 10^3$; 4 — $k_\sigma = 10^3$; 5 — $k_\sigma = 0$

На рис. 2 представлены результаты решения задачи для цилиндрического объема, полученные при различных значениях коэффициента k_σ . Значение k_σ определяется отношением скорости консолидации молекул газа в свободную фазу к скорости их диффузии в растворе, а также размерами замерзающего объема. В отсутствие экспериментальных данных значения данного коэффициента варьировались в широком диапазоне, при этом значение $k_\sigma = 10^5$ соответствует практически мгновенному выделению газа в свободную фазу.

Характер кривых, приведенных на рис. 2, а, свидетельствует об увеличении периода, предшествующего резкому росту давления, с увеличением коэффициента k_σ . Для сравнения на рис. 2, а приведена кривая, полученная при решении задачи без учета выделения

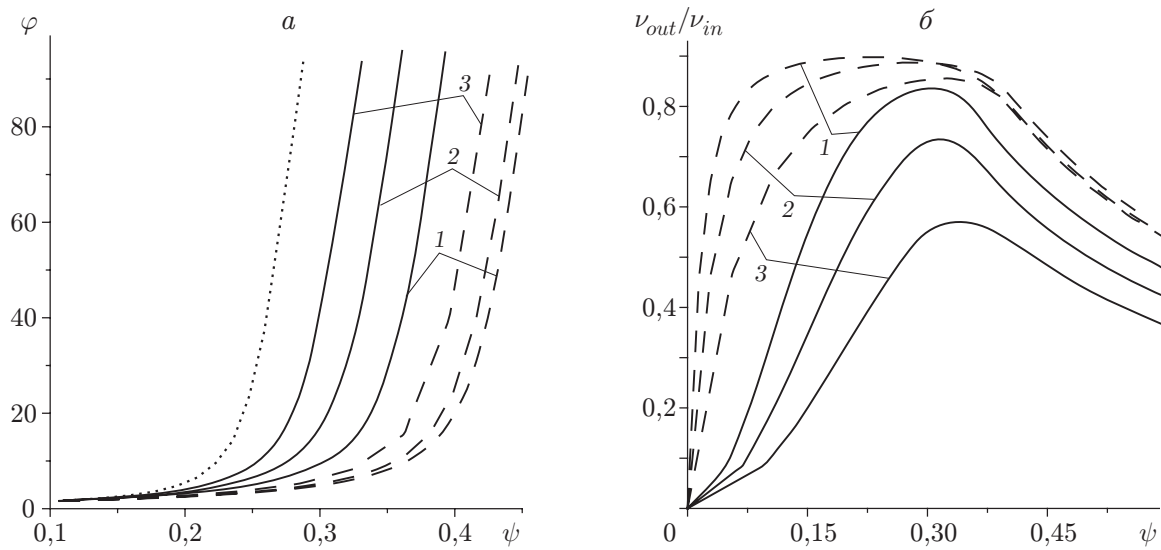


Рис. 3. Зависимости давления в незамерзшем объеме (а) и отношения ν_{out}/ν_{in} (б) от объемной доли образовавшегося льда при различных температурах и условиях охлаждения ($\nu_0 = 0,02$, $C_0 = 0,1$, $k_\sigma = 10^4$):

сплошные линии — фиксированная температура на поверхности охлаждения, штриховые — конвективное охлаждение при $Bi = 5$, пунктирная — расчет без учета влияния растворенного газа; 1 — $T_b = -5$ °C, 2 — $T_b = -10$ °C, 3 — $T_b = -20$ °C

растворенного газа ($k_\sigma = 0$). В этом случае рост давления в объеме начинается значительно раньше. Замедление роста давления зависит от объемной доли свободного газа, накопленного к моменту резкого увеличения давления и прекращения газовой выделения, которая в свою очередь зависит от коэффициента k_σ . Зависимости объема газа, выделившегося в свободную фазу ($\nu_{out} = \nu - \nu_0$), и его доли в общем объеме газа, отторгнутого из замерзшей воды (ν_{in}), от времени представлены на рис. 2, б, в. Увеличение сжимаемости среды за счет выделившегося газа приводит к изменению динамики замерзания, а также к увеличению максимального объема льда, образующегося к моменту достижения равенства температур замерзания и охлаждения (рис. 2, г). При интенсивном выделении газа ($k_\sigma = 10^4 \div 10^5$) объем льда, образующегося к моменту достижения термодинамического равновесия, в 1,5 раза больше, чем в случае пренебрежения выделением растворенного газа.

Аналогичные зависимости получаются в расчетах замерзания при поддержании на поверхности заданной температуры. Однако в этом случае при тех же исходных данных кривые, соответствующие промежуточным значениям k_σ , распределяются более равномерно, что свидетельствует о влиянии на процесс условий охлаждения.

При учете выделения растворенного газа давление зависит не только от объемной доли образовавшегося льда, но и от скорости замерзания. С уменьшением интенсивности охлаждения, определяемой температурой охлаждения и коэффициентом теплоотдачи, давление с увеличением объема льда растет значительно медленнее, что подтверждают результаты расчетов, приведенные на рис. 3, а. Это явление обусловлено тем, что при более медленном образовании льда в свободную фазу успевает выделиться большее количество растворенного газа. Наоборот, быстрый темп замерзания приводит к интенсивному росту давления и увеличению равновесной концентрации газа в растворе, в результате чего интенсивность газовой выделения и количество свободного газа в объеме уменьшаются. Данный вывод подтверждает характер зависимости отношения ν_{out}/ν_{in} от времени при увеличении

объемной доли льда: с увеличением интенсивности охлаждения доля газа, выделяющаяся в свободную фазу, уменьшается по сравнению с долей газа, остающейся в растворенном состоянии (рис. 3, б). Если не учитывать наличие растворенного газа, то в силу уравнения (6) давление будет однозначно определяться только объемной долей льда независимо от условий охлаждения (пунктирная линия на рис. 3, а).

В численных экспериментах получены аналогичные результаты для различной геометрии замерзающей области. При одних и тех же условиях в сферическом объеме замерзание происходит быстрее, чем в цилиндрическом или плоском. Соответственно давление при одном и том же объеме льда в сферической полости растет быстрее.

Выводы. Замерзание воды в замкнутых объемах приводит к увеличению давления в незамерзшей области. Интенсивный рост давления происходит по мере исчерпания запаса сжимаемости среды. Как показали результаты численных экспериментов на основе предложенной математической модели, наличие растворенного в воде газа приводит к увеличению периода, предшествующего интенсивному росту давления. Влияние растворенного газа тем существеннее, чем меньше скорость замерзания, которая зависит от условий охлаждения, а также от геометрии и размера замерзающей области. Влияние растворенного газа усиливается с ростом его концентрации в растворе, а также с увеличением начальной сжимаемости среды. Указанные факторы оказывают влияние и на результаты расчета динамики образования льда. В частности, увеличивается его максимально возможный объем к моменту достижения термодинамического равновесия.

В заключение отметим, что во всех рассмотренных случаях вплоть до достижения равновесных давления и доли образовавшегося льда граница диффузионного слоя не доходила до центра затвердевающего объема, что обусловлено малой начальной концентрацией газа в воде. Таким образом, возможность образования внутри объема сплошной области со свободным газом при рассматриваемых условиях исключалась.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ершов Э. Д. Общая геокриология. М.: Недра, 1990.
2. Медведский Р. И. Строительство и эксплуатация скважин на нефть и газ в вечномерзлых породах. М.: Недра, 1987.
3. Sugawara M., Seki N., Kimoto K. Freezing limit of water in a closed circular tube // Wärme- und Stoffübertrag. 1983. N 17. S. 187–192.
4. Федорченко А. И., Чернов А. А. Аналитические решения задачи о вытеснении растворенного в расплаве газа плоским и сферическим фронтами кристаллизации // ПМТФ. 2003. Т. 44, № 1. С. 131–136.
5. Медведский Р. И., Сигунов Ю. А. О решении одномерных нелинейных задач теплопроводности на изотермической сетке // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1989. Т. 29, № 11. С. 1742–1746.
6. Сигунов Ю. А. Метод изопотенциальных сеток для задач тепломассопереноса при фазовых превращениях // Сб. науч. тр. / Сургут. гос. ун-т. 1998. Вып. 4. С. 54–61.

*Поступила в редакцию 29/VI 2005 г.,
в окончательном варианте — 29/XI 2005 г.*