НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
КРИОСФЕРА ЗЕМЛИ

Криосфера Земли, 2016, т. XX, № 3, с. 63–70 **http://www.izdatgeo.ru**

ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ

УДК 532.546:536.421 DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2016-3(63-70)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОГИДРАТА ПРИ ЗАКАЧКЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В НАСЫЩЕННЫЙ МЕТАНОМ И ЛЬДОМ ПЛАСТ

М.К. Хасанов[1], Н.Г. Мусакаев[2, 3]

[1]*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,*
453103, Стерлитамак, просп. Ленина, 49, Россия; hasanovmk@mail.ru
[2]*Тюменский филиал Института теоретической и прикладной механики имени С.А. Христиановича СО РАН,*
625026, Тюмень, ул. Таймырская, 74, Россия; musakaev@ikz.ru
[3]*Тюменский государственный университет, 625003, Тюмень, ул. Володарского, 6, Россия; musakaev68@yandex.ru*

Представлены результаты теоретического исследования процесса инжекции газообразного диоксида углерода в пористую среду, насыщенную в исходном состоянии метаном и льдом. Предложена математическая модель тепломассопереноса в пористой среде, сопровождающегося образованием гидрата диоксида углерода. Получены решения, описывающие распределение температуры и давления в пласте. Проанализированы условия, при которых реализуются различные режимы процесса образования гидрата. Построены диаграммы существования данных режимов.

Гидратообразование, пористая среда, метан, диоксид углерода

MATHEMATICAL MODELING OF THE PROCESS OF GAS HYDRATE FORMATION AT THE INJECTION OF CARBON DIOXIDE INTO THE LAYER SATURATED WITH METHANE AND ICE

M.K. Khasanov[1], N.G. Musakaev[2, 3]

[1]*Sterlitamak Branch of Bashkir State University, 453103, Sterlitamak, Lenina ave., 49, Russia; hasanovmk@mail.ru*
[2]*Tyumen Branch of Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, SB RAS,*
625026, Tyumen, Taymirskaya str., 74, Russia; musakaev@ikz.ru
[3]*Tyumen State University, 625003, Tyumen, Volodarskogo str., 6, Russia; musakaev68@yandex.ru*

The results of theoretical studies of the process of injection of carbon dioxide gas in a porous medium saturated at the initial state with methane and ice are adduced. A mathematical model of heat and mass transfer in porous media accompanied by the formation of carbon dioxide hydrate is suggested. Solutions describing the distribution of temperature and pressure in the formation are obtained. The conditions of implementation of the various flow regimes of the process of hydrate formation are analyzed. Diagrams of the existence of these modes are plotted.

Gas hydrate formation, porous medium, methane, carbon dioxide

ВВЕДЕНИЕ

Быстрый рост содержания диоксида углерода в атмосфере с учетом его роли в парниковом эффекте в настоящее время рассматривается как серьезная проблема. В качестве одного из способов снижения концентрации CO_2 в атмосфере предлагается его захоронение в коллекторах [*Oldenburg et al., 2001; Benson, Cole, 2008*]. При долгосрочном хранении диоксида углерода в виде флюида существует опасность эмиссии газа в атмосферу, поэтому в последнее время изучается потенциальная возможность захоронения CO_2 в твердой газогидратной форме [*Jadhawar et al., 2006*], в том числе в породах криолитозоны [*Дучков и др., 2009; Чувилин, Гурьева, 2009*]. Как правило, мерзлые и льдонасыщенные породы малопроницаемы для газа, однако факт существования протяженных по площади, высокопроницаемых зон в многолетнемерзлых породах показан, например, в работе [*Оловин, 1993*]. Основными аргументами в пользу захоронения диоксида углерода в мерзлых коллекторах являются слабая проницаемость вышележащих мерзлых толщ, низкие температуры и, соответственно, устойчивость газогидратных образований [*Дучков и др., 2009*]. Кроме того, процесс образования гидратов фактически увеличивает емкость подземных резервуаров для хранения диоксида углерода, так как при одинаковых условиях в единице объема гидрата содержится значительно больше газа, чем в свободном состоянии [*Макогон, 1974*]. В то же время гидратообразование может создать технические проблемы, связанные с формированием вокруг скважины гидратной пробки, препятствующей дальнейшему продвижению газа. В связи с этим возникает необходимость изучения особенностей образования газового гидрата в льдонасыщенных породах.

Еще одним фактором, указывающим на необходимость построения моделей гидратообразования в пористых коллекторах, является недостаточная изученность механизмов формирования гидратосодержащих отложений в толщах мерзлых пород, а также на арктическом шельфе [*Якушев и др., 2003*]. Математическое моделирование процесса закачки в пористую среду газа с учетом его перехода в гидратное состояние позволяет выяснить некоторые особенности образования континентальных гидратосодержащих отложений.

Результаты экспериментального исследования образования гидрата диоксида углерода в пористой среде изо льда и воды приведены, в частности, в работах [*Чувилин, Гурьева, 2009; Chuvilin et al., 2007; Chuvilin, Guryeva, 2008; Komai et al., 2008*]. В этих работах установлено, что накопление газогидрата в поровом пространстве активно протекает не только во влажных пористых средах, но и в породах, частично насыщенных льдом. При этом в первом случае затухание процесса гидратообразования со временем происходит более интенсивно, чем во втором. Следует отметить, что в указанных выше и других аналогичных экспериментальных работах исследования проводились, во-первых, в образцах небольшого размера, а во-вторых, в условиях термо- и баростатирования. В этих исследованиях процесс образования газового гидрата вследствие малых размеров образцов лимитируется кинетикой процесса. В реальных протяженных природных пластах процесс гидратообразования лимитируется не столько кинетикой процесса, сколько тепломассопереносом в самой пористой среде.

Математические модели образования газогидратов в пористой среде, частично насыщенной водой, сформулированы, в частности, в работах [*Шагапов и др., 2008, 2011; Хасанов и др., 2010; Shagapov et al., 2015*]. При этом закачивается тот же самый газ (метан), который насыщает пласт в начальном состоянии. Математическая модель инжекции диоксида углерода в пласт, содержащий метан и воду в свободном состоянии, приведена в [*Цыпкин, 2014*]. В настоящей работе представлена математическая модель образования гидрата CO_2 при инжекции диоксида углерода в газообразном состоянии в пористую среду, насыщенную метаном и льдом.

Математическая модель тепломассопереноса в пористой среде, насыщенной метаном и льдом, при инжекции диоксида углерода. Рассмотрим в одномерной постановке процесс нагнетания диоксида углерода в пористый пласт с непроницаемыми кровлей и подошвой, занимающий полупространство $x > 0$ и насыщенный в исходном состоянии льдом (с исходной насыщенностью S_{i0}) и метаном. Пусть начальные давление (p_0) и температура (T_0) соответствуют термодинамическим условиям существования смеси метана и льда и изначально одинаковы во всем пласте. Положим, что через левую границу пласта ($x = 0$) закачивается в газообразном состоянии диоксид углерода, давление (p_e) и температура (T_e) которого соответствуют условиям существования смеси CO_2 и его гидрата и поддерживаются на этой границе постоянными (рис. 1).

Условия существования газогидратов (диоксида углерода и метана) представлены на фазовой диаграмме (рис. 2) [*Истомин, Якушев, 1992*]. На

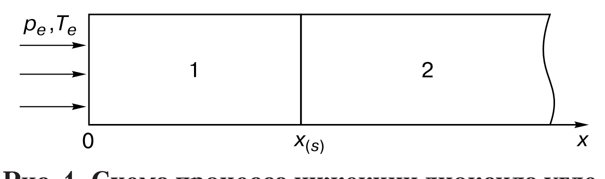

Рис. 1. Схема процесса инжекции диоксида углерода.

1 – зона, насыщенная поровым гидратом CO_2 и диоксидом углерода; 2 – зона, насыщенная поровым льдом и метаном; $x_{(s)}$ – граница фазовых переходов; p_e, T_e – давление и температура инжектируемого диоксида углерода.

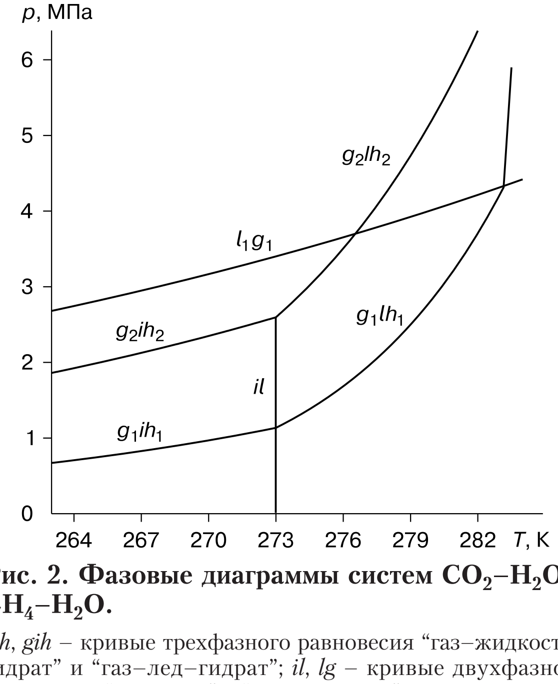

Рис. 2. Фазовые диаграммы систем CO_2–H_2O и CH_4–H_2O.

glh, *gih* – кривые трехфазного равновесия “газ–жидкость–гидрат” и “газ–лед–гидрат”; *il*, *lg* – кривые двухфазного равновесия “лед–вода” и “жидкость–газ”; нижний индекс 1 соответствует диоксиду углерода или его гидрату, нижний индекс 2 – метану и его гидрату.

этой диаграмме кривые *glh* и *gih* определяют трехфазные равновесия “газ–жидкость–гидрат” и “газ–лед–гидрат”, а кривые *il* и *lg* – двухфазные равновесия “лед–вода” и “жидкость–газ”. Нижний индекс 1 соответствует диоксиду углерода в газообразном или жидком состоянии либо гидрату CO_2, а нижний индекс 2 – метану и его гидрату. Таким образом, начальные значения давления и температуры пласта лежат ниже кривой g_2ih_2 (в области существования смеси метана и льда), а давление и температура закачиваемого диоксида углерода – между кривыми g_1ih_1 и l_1g_1 (в области существования смеси газообразного диоксида углерода и его гидрата).

Значения температуры и давления на кривой трехфазного равновесия “газ–вода–гидрат” связаны, эта зависимость хорошо описывается уравнением [*Бык и др., 1980*]

$$T = T_0 + T_* \ln\left(\frac{p}{p_{s0}}\right), \qquad (1)$$

где p_{s0} – равновесное давление, соответствующее температуре T_0; T_* – эмпирический параметр, зависящий от вида газогидрата и агрегатного состояния H_2O.

Интенсивность массопереноса, обусловленного фильтрацией, значительно превышает скорость массопереноса, обусловленного диффузией. Тогда, поскольку течения в пористых средах, как правило, ламинарные, а вязкость углекислого газа превышает вязкость метана, аналогично работе [*Цыпкин, 2014*] можно предполагать отсутствие перемешивания газов и устойчивость фронта вытеснения метана диоксидом углерода. В этом случае при закачке CO_2 формируются две характерные области. В первой (ближней) области поры пласта насыщены диоксидом углерода и его гидратом, а во второй (дальней) области поры заполнены метаном и льдом (см. рис. 1). Образование гидрата диоксида углерода в такой постановке полностью происходит на подвижной фронтальной поверхности, разделяющей эти области, и лимитируется процессом массопереноса в пористой среде.

Предлагаемая математическая модель справедлива для случая, когда вследствие достаточно больших масштабов времени (обусловленных значительной протяженностью пласта) процесс лимитируется не кинетикой процесса, а массопереносом в пористой среде. Отметим, что мольное содержание H_2O в единице объема льда примерно на 15 % больше, чем в единице объема гидрата CO_2, т. е. процесс гидратообразования сопровождается изменением объема. Это приводит к возникновению пор и трещин в газогидратной перегородке, разделяющей газ и лед, и, следовательно, к восстановлению непосредственного контакта льда и газа.

Для математического описания процессов тепломассопереноса при закачке диоксида углерода в горизонтальный пористый пласт примем также следующие допущения: 1) процесс однотемпературный, т. е. температуры пористой среды и насыщающего вещества (газа и гидрата) совпадают; 2) гидрат CO_2 является двухкомпонентной системой с относительной массовой концентрацией диоксида углерода G; 3) скелет пористой среды и газогидрат несжимаемы, пористость m постоянна.

Система основных уравнений, описывающая процессы фильтрации и теплопереноса в пористой среде и представляющая собой уравнения сохранения масс и энергии, закон Дарси, в одномерном случае при указанных допущениях в каждой из областей имеет вид [*Хасанов и др., 2010; Shagapov et al., 2015*]

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_{g(j)} m S_{g(j)}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(\rho_{g(j)} m S_{g(j)} \upsilon_{g(j)}\right) = 0, \; j = 1, 2,$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho c T_{(j)}\right) + \rho_{g(j)} c_{g(j)} m S_{g(j)} \upsilon_{g(j)} \frac{\partial T_{(j)}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda \frac{\partial T_{(j)}}{\partial x}\right), \qquad (2)$$

$$m S_{g(j)} \upsilon_{g(j)} = -\frac{k_{g(j)}}{\mu_{g(j)}} \frac{\partial p_{(j)}}{\partial x},$$

где ρ_g, υ_g, k_g, c_g, μ_g – истинная плотность, скорость, проницаемость, удельная теплоемкость и динамическая вязкость газовой фазы соответственно; S_g – насыщенность пор газовой фазой; p – давление; T – температура; ρc – удельная объемная теплоемкость пласта; λ – коэффициент теплопроводности пласта. Здесь и далее нижние индексы *sk*, *g*, *i*, *h* относятся к параметрам горной породы (скелета пористой среды), газа, льда, гидрата соответственно; нижние индексы в скобках 1 и 2 относятся к параметрам в первой и второй областях (см. рис. 1).

Плотность газа связана с давлением и температурой уравнением Клапейрона–Менделеева

$$p_{(j)} = \rho_{g(j)} R_{g(j)} T_{(j)}, \; j = 1, 2,$$

где R_g – газовая постоянная.

Удельная объемная теплоемкость ρc и коэффициент теплопроводности пласта λ определяются как

$$\rho c = (1-m)\rho_{sk} c_{sk} + m \sum_{j=g,i,h} S_j \rho_j c_j,$$

$$\lambda = (1-m)\lambda_{sk} + m \sum_{j=g,i,h} S_j \lambda_j,$$

где ρ_j, c_j, λ_j, S_j ($j = sk, g, i, h$) – истинная плотность, удельная теплоемкость, коэффициент теплопроводности и насыщенность фаз. Так как основной вклад в величины ρc и λ вносят параметры скелета пористой среды (горной породы), то во всем пласте будем полагать их постоянными.

Зависимость коэффициента проницаемости для газа (k_g) от газонасыщенности (S_g) и абсолютной проницаемости (k_0) можно задать на основе формулы Козени [*Баренблатт и др., 1982*]:

$$k_g = k_0 S_g^3 .$$

На границе между областями выполняются соотношения, следующие из условий баланса массы и тепла [*Нигматулин, 1987*]:

$$\begin{gathered} mS_{g(1)}\rho_{g(1)}\left(v_{g(1)} - \dot{x}_{(s)}\right) = mS_h\rho_h G\dot{x}_{(s)} , \\ mS_{g(2)}\rho_{g(2)}\left(v_{g(2)} - \dot{x}_{(s)}\right) = 0 , \\ mS_h\rho_h(1-G)\dot{x}_{(s)} = mS_{i0}\rho_i\dot{x}_{(s)} , \\ \lambda\frac{\partial T_{(1)}}{\partial x} - \lambda\frac{\partial T_{(2)}}{\partial x} = mS_h\rho_h L_h\dot{x}_{(s)} , \end{gathered} \tag{3}$$

где ρ_h, L_h – плотность и теплота образования гидрата диоксида углерода; S_h – гидратонасыщенность; ρ_i – плотность льда; $\dot{x}_{(s)}$ – скорость движения границы фазовых переходов; G – массовое содержание диоксида углерода в газогидрате. Температура и давление на этой границе полагаются непрерывными. Здесь и далее нижний индекс s относится к параметрам на границе между первой и второй областями.

Из третьего уравнения системы (3) можно определить величину гидратонасыщенности первой области:

$$S_h = \frac{\rho_i S_{i0}}{\rho_h\left(1-G\right)}.$$

Начальные и граничные условия в рассматриваемой задаче имеют вид

$t = 0$: $S_i = S_{i0}$, $T = T_0$, $p = p_0$ $(x \geq 0)$;

$x = 0$: $T = T_e$, $p = p_e$ $(t > 0)$.

На основе системы уравнений (2) можно записать уравнения пьезопроводности и температуропроводности в виде

$$\frac{\partial p_{(j)}^2}{\partial t} = \chi_{(j)}^{(p)}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial p_{(j)}^2}{\partial x}\right), \; j = 1, 2,$$

$$\frac{\partial T_{(j)}}{\partial t} = \chi^{(T)}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial T_{(j)}}{\partial x}\right) + \chi^{(T)}\frac{c_{g(j)}k_{g(j)}\rho_{g0}}{\lambda\mu_{g(j)}}\frac{\partial p_{(j)}}{\partial x}\frac{\partial T_{(j)}}{\partial x} ,$$

где $\chi_{(j)}^{(p)} = \dfrac{k_{g(j)}p_{(j)}}{\mu_{g(j)}mS_{g(j)}}$; $\chi^{(T)} = \dfrac{\lambda}{\rho c}$.

Автомодельное решение для распределения температуры и давления. Для получения аналитических решений введем автомодельную переменную: $\xi = x\Big/\sqrt{\chi^{(T)}t}$. Тогда уравнения пьезопроводности и температуропроводности можно представить в виде обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$-\xi\frac{dp_{(j)}^2}{d\xi} = 2\eta_{(j)}\frac{d}{d\xi}\left(\frac{dp_{(j)}^2}{d\xi}\right), j = 1, 2,$$

$$-\xi\frac{dT_{(j)}}{d\xi} = \frac{\mathrm{Pe}_{(j)}}{p_0^2}\frac{dp_{(j)}^2}{d\xi}\frac{dT_{(j)}}{d\xi} + 2\frac{d}{d\xi}\left(\frac{dT_{(j)}}{d\xi}\right),$$

где $\eta_{(j)} = \dfrac{\chi_{(j)}^{(p)}}{\chi^{(T)}}$; $k_{g(j)} = k_0 S_{g(j)}^3$; $\mathrm{Pe}_{(j)} = \dfrac{\rho_{g0}c_{g(j)}}{\lambda}\dfrac{k_{g(j)}p_0}{\mu_{g(j)}}$ – число Пекле.

Полученное уравнение пьезопроводности является нелинейным, так как в коэффициент перед производной второго порядка входит неизвестная функция $p_{(j)}$. Для получения приближенного аналитического решения можно применить линеаризацию Лейбензона [*Басниев и др., 1993*], т. е. переменное давление $p_{(j)}$ в коэффициенте пьезопроводности $\chi_{(j)}^{(p)}$ примем постоянным и равным исходному пластовому давлению p_0.

Интегрируя уравнения пьезопроводности и температуропроводности, можно получить распределения давления и температуры в каждой из областей в следующем виде:

$$\begin{cases} p_{(1)}^2 = p_{(s)}^2 + \left(p_e^2 - p_{(s)}^2\right)\displaystyle\int_{\xi}^{\xi_{(s)}}\exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(1)}}\right)d\xi\left[\int_0^{\xi_{(s)}}\exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(1)}}\right)d\xi\right]^{-1}, \\ T_{(1)} = T_{(s)} + \left(T_e - T_{(s)}\right)\displaystyle\int_{\xi}^{\xi_{(s)}}\exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{\mathrm{Pe}_{(1)}}{2p_0^2}p_{(1)}^2\right)d\xi\left[\int_0^{\xi_{(s)}}\exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{\mathrm{Pe}_{(1)}}{2p_0^2}p_{(1)}^2\right)d\xi\right]^{-1}, \end{cases} \quad 0 < \xi < \xi_{(s)}; \tag{4}$$

$$\begin{cases} p_{(2)}^2 = p_{(0)}^2 + \left(p_{(s)}^2 - p_0^2\right)\displaystyle\int_{\xi}^{\infty}\exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(2)}}\right)d\xi\left[\int_{\xi_{(s)}}^{\infty}\exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(2)}}\right)d\xi\right]^{-1}, \\ T_{(2)} = T_0 + \left(T_{(s)} - T_0\right)\displaystyle\int_{\xi}^{\infty}\exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{\mathrm{Pe}_{(2)}}{2p_0^2}p_{(2)}^2\right)d\xi\left[\int_{\xi_{(s)}}^{\infty}\exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{\mathrm{Pe}_{(2)}}{2p_0^2}p_{(2)}^2\right)d\xi\right]^{-1}, \end{cases} \quad \xi_{(s)} < \xi < \infty. \tag{5}$$

На основе условий (3) с учетом полученных решений (4) и (5) запишем уравнения для определения координаты границы фазовых переходов $\xi_{(s)}$ и значений параметров $p_{(s)}$ и $T_{(s)}$ на ней:

$$\left(p_e^2 - p_{(s)}^2\right)\exp\left(-\frac{\xi_{(s)}^2}{4\eta_{(1)}}\right)\left[\int_0^{\xi_{(s)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(1)}}\right)d\xi\right]^{-1} = \frac{m\mu_{g(1)}\chi^{(T)}p_{(s)}}{k_{g(1)}}\left(\frac{\rho_h G S_h}{\rho_{g0}} + 1 - S_h\right)\xi_{(s)}; \qquad (6)$$

$$\left(p_{(s)}^2 - p_0^2\right)\exp\left(-\frac{\xi_{(s)}^2}{4\eta_{(2)}}\right)\left[\int_{\xi_{(s)}}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(2)}}\right)d\xi\right]^{-1} = \frac{m\mu_{g(2)}\chi^{(T)}p_{(s)}}{k_{g(2)}}\left(1 - S_{i0}\right)\xi_{(s)}; \qquad (7)$$

$$\left(T_{(s)} - T_e\right)\exp\left(-\frac{\xi_{(s)}^2}{4} - \frac{\mathrm{Pe}_{(1)}}{2p_0^2}p_{(s)}^2\right)\times$$
$$\times\left[\int_0^{\xi_{(s)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{\mathrm{Pe}_{(1)}}{2p_0^2}p_{(1)}^2\right)d\xi\right]^{-1} - \left(T_0 - T_{(s)}\right)\times$$
$$\times\exp\left(-\frac{\xi_{(s)}^2}{4} - \frac{\mathrm{Pe}_{(2)}}{2p_0^2}p_{(s)}^2\right)\left[\int_{\xi_{(s)}}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{\mathrm{Pe}_{(2)}}{2p_0^2}p_{(2)}^2\right)d\xi\right]^{-1} =$$
$$= \frac{m\rho_h L_h S_h}{\rho c}\xi_{(s)}. \qquad (8)$$

Полученная система уравнений решалась следующим образом. Из уравнения (6) выражается величина $p_{(s)}$ и подставляется в соотношение (7); в результате имеем трансцендентное уравнение относительно одной неизвестной $\xi_{(s)}$ (в работе это уравнение решено методом половинного деления). Затем из соотношений (6) и (8) определялись значения давления $p_{(s)}$ и температуры $T_{(s)}$ на границе $\xi_{(s)}$ между областями.

Режимы процесса гидратообразования. Процесс образования газогидрата сопровождается выделением скрытой теплоты фазового перехода. Поэтому фазовые превращения в пористой среде в рассматриваемой задаче оказывают влияние на распределение температуры в пласте. Исходя из этого полученные решения исследовались на условие термодинамической непротиворечивости, которое состоит в том, что локальная температура в первой области должна быть ниже локальной температуры разложения гидрата диоксида углерода, вычисляемой по найденному в процессе решения распределению давления, а локальная температура во второй области должна быть ниже 273 К (т. е. температуры плавления льда).

На рис. 3 приведены распределения по координате x температуры и давления для разных значений давления p_e закачиваемого диоксида углерода в момент времени t = 3.5 ч. Значения параметров, характеризующих систему, следующие: m = 0.2; p_0 = 1.15 МПа; T_0 = 271 К; S_{i0} = 0.6; T_e = 271 К; $k_0 = 2\cdot10^{-15}$ м^2; ρ_{sk} = 2400 кг/м^3; ρ_i = 900 кг/м^3; ρ_h = 1100 кг/м^3; G = 0.28; $R_{g(1)}$ =189 Дж/(К·кг); $R_{g(2)}$ = 520 Дж/(К·кг); $\mu_{g(1)} = 1.3\cdot10^{-5}$ Па·с; $\mu_{g(2)} = 10^{-5}$ Па·с; $c_{g(1)}$ = = 800 Дж/(К·кг); c_{sk} = 1200 Дж/(К·кг); $c_{g(2)}$ = 1560 Дж/(К·кг); c_i = 2100 Дж/(К·кг); $\rho c = 2.5\cdot10^6$ Дж/(К·м^3); λ = 2 Вт/(м·К); p_{s0} = 1.02 МПа; T_{*glh} = 7.6 К; T_{*gih} = 19 К.

Удельная теплота фазового перехода “лед–гидрат CO_2” на единицу массы гидрата принята равной: $L_h = 1.6\cdot10^5$ Дж/кг [*Anderson, 2003*]. Штриховые линии показывают равновесные температуры образования гидрата диоксида углерода, соответствующие вычисленному давлению. Видно, что при небольшой (по отношению к другим взятым в расчетах значениям) величине давления нагнетания газа (см. рис. 3, *а*) температура пласта в первой области ниже равновесной температуры разложения гидрата углекислого газа, а во второй области – ниже температуры плавления льда. Следовательно, в этом случае решение с фронтальной поверхностью фазовых переходов дает адекватное математическое описание процесса.

При более высоком значении давления нагнетаемого газа (см. рис. 3, *б*) температура пласта за границей фазовых переходов (во второй области) на некотором участке поднимается выше 273 К, что соответствует перегреву льда на этом участке. Следовательно, в этом случае необходимо вводить вторую границу фазовых переходов, на которой происходит плавление льда, т. е. в пласте возникает третья (промежуточная) область, насыщенная метаном и водой (рис. 4).

При дальнейшем повышении давления нагнетаемого газа (см. рис. 3, *в*) температура пласта в первой области на некотором участке поднимается выше равновесной температуры разложения гидрата CO_2, что соответствует перегреву смеси диоксида углерода и его гидрата на этом участке. Следовательно, в этом случае необходимо вводить третью межфазную границу, т. е. в пласте возникает четвертая область, насыщенная диоксидом углерода и водой (расположенная между областями CO_2 + газогидрат и CH_4 + вода) (рис. 5).

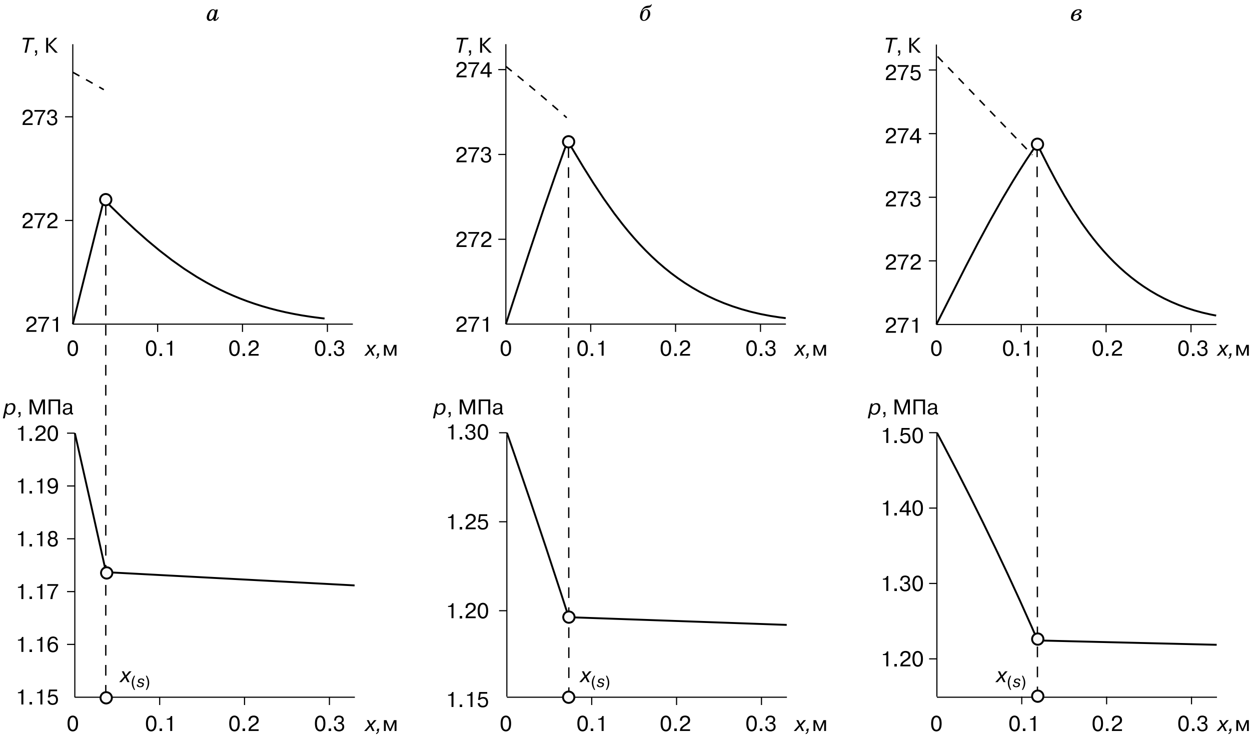

Рис. 3. Изменение по пространственной координате x температуры T и давления p в пласте при разных значениях давления нагнетания диоксида углерода:

а – p_e = 1.2 МПа; *б* – p_e = 1.3 МПа; *в* – p_e = 1.5 МПа. Штриховые линии – равновесные температуры образования гидрата диоксида углерода, соответствующие вычисленному давлению.

Режим с двумя границами фазовых переходов и тремя областями реализуется в том случае, когда на границе $\xi_{(s)}$ выполнятся условие

$$T_{(s)} > 273 \text{ K},$$

где $T_{(s)}$ – температура на границе фазовых переходов, вычисляемая из уравнения (8).

Режим с тремя границами фазовых переходов и четырьмя областями возникает в том случае, когда на границе $\xi_{(s)}$ выполняется условие

$$T_{(s)} > T_{(1)s},$$

где $T_{(1)s}$ – температура разложения гидрата углекислого газа, соответствующая давлению $p_{(s)}$ и вычисляемая по формуле (1).

На основе данных неравенств были проведены вычислительные эксперименты в широком диапазоне параметров для определения такого значения давления нагнетаемого газа p_{cr} (назовем его предельным), при превышении которого реализуются режимы с двумя и тремя межфазными границами. Расчетным путем установлено, что основными параметрами, которые влияют на величину p_{cr}, являются проницаемость пласта и исходное пластовое давление.

На рис. 6 приведены зависимости величины предельного значения давления нагнетаемого газа, определяющие возникновение режима с двумя

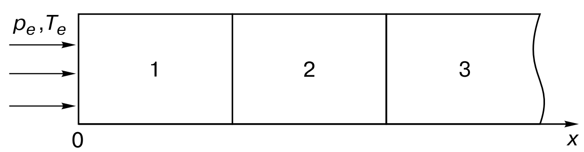

Рис. 4. Схема режима с двумя межфазными границами.

1 – зона, насыщенная поровым гидратом CO_2 и диоксидом углерода; 2 – зона, насыщенная поровой водой и метаном; 3 – зона, насыщенная поровым льдом и метаном.

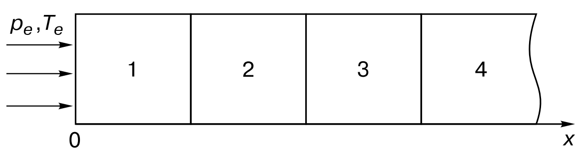

Рис. 5. Схема режима с тремя межфазными границами.

1 – зона, насыщенная поровым гидратом CO_2 и диоксидом углерода; 2 – зона, насыщенная поровой водой и диоксидом углерода; 3 – зона, насыщенная поровой водой и метаном; 4 – зона, насыщенная поровым льдом и метаном.

(кривая *1*) и тремя (кривая *2*) межфазными границами, от абсолютной проницаемости пласта в случае равенства температуры закачиваемого газа и начальной температуры пласта. Значения остальных параметров соответствуют рис. 3. Штриховая линия *3*, параллельная оси абсцисс и являющаяся горизонтальной асимптотой сплошных кривых, показывает начальное пластовое давление. На рис. 6 видно, что с ростом проницаемости величина p_{cr} снижается. Таким образом, режим с двумя областями CO_2 + газогидрат и CH_4 + лед в пласте реализуется в низкопроницаемых пористых средах при малых значениях p_e. При повышении давления закачиваемого газа или увеличении проницаемости пласта между указанными областями в пласте возникает третья область, насыщенная метаном и водой. При дальнейшем повышении давления закачиваемого газа или увеличении проницаемости пласта возникает четвертая промежуточная область, насыщенная углекислым газом и водой.

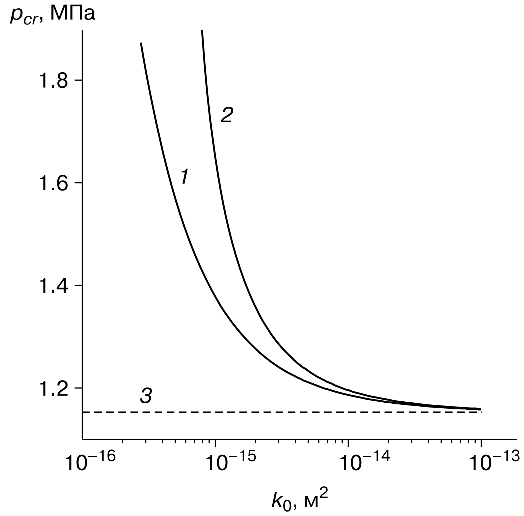

Рис. 6. Зависимость предельного значения давления нагнетаемого газа p_{cr} от абсолютной проницаемости пласта k_0.

1 – режим с двумя межфазными границами; *2* – режим с тремя межфазными границами; *3* – начальное пластовое давление.

На рис. 7 представлены зависимости температуры на межфазной границе и автомодельной координаты этой границы от абсолютной проницаемости при разных давлениях закачиваемого диоксида углерода. Видно, что с ростом проницаемости температура на границе фазовых переходов и скорость движения данной границы увеличиваются, причем тем быстрее, чем выше давление закачиваемого газа.

Из анализа рис. 7 следует, что результаты, представленные на рис. 3, 6, объясняются выделением скрытой теплоты образования гидрата. Поскольку интенсивность фазовых превращений лимитируется массопереносом в пласте, при повышении давления закачиваемого газа или увеличении проницаемости пласта возрастает также скорость гидратообразования, а следовательно, и интенсивность выделения тепла. При достаточно высокой интенсивности фазовых переходов выделяющееся в пласте тепло не успевает отводиться, что приводит к плавлению льда и возникновению областей, насыщенных газом (CO_2 или CH_4) и водой.

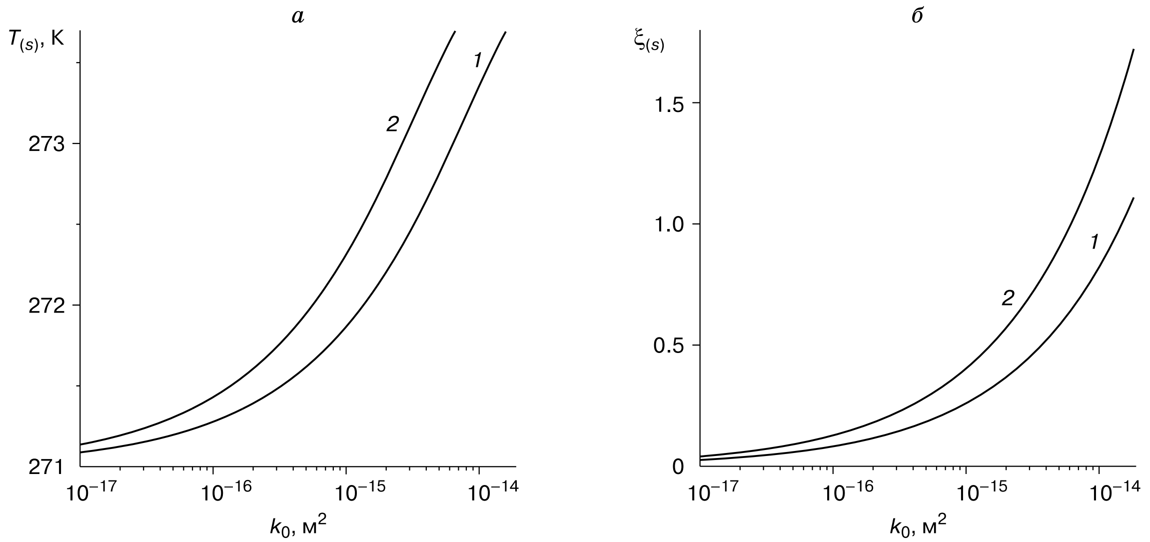

Рис. 7. Зависимость температуры $T_{(s)}$ на границе фазовых переходов (*а*) и автомодельной координаты $\xi_{(s)}$ данной границы (*б*) от абсолютной проницаемости k_0 при разных значениях давления закачиваемого газа:

1 – p_e = 1.2 МПа; *2* – p_e = 1.25 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана математическая модель образования гидрата диоксида углерода при нагнетании газообразного диоксида углерода в пласт, насыщенный метаном и льдом. Построены автомодельные решения этой задачи в прямолинейно-параллельном приближении, описывающие распределения температуры и давления в пласте. Из анализа полученных решений следует, что в зависимости от параметров нагнетаемого диоксида углерода и параметров, характеризующих исходное состояние системы, образование гидрата диоксида углерода может происходить в трех качественно различных режимах, соответствующих возникновению одной, двух или трех межфазных границ. Первый режим происходит с образованием двух областей, насыщенных смесью диоксида углерода и его гидрата и смесью метана и льда. Во втором режиме к этим двум областям добавляется область, насыщенная метаном и водой. В третьем режиме, помимо указанных областей, возникает область, насыщенная диоксидом углерода и водой. Второй и третий режимы (а это режимы с плавлением льда) характерны для высокопроницаемых сред и больших значений давления нагнетания в пласт диоксида углерода.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для исключения разложения гидрата диоксида углерода и избежания рисков, связанных с таянием льда и соответствующим снижением механической прочности пород, необходимо поддерживать невысокое давление нагнетания CO_2, причем величина этого давления должна быть тем ниже, чем выше проницаемость пласта. Результаты исследования могут быть использованы при разработке безопасных способов хранения CO_2 в газогидратном состоянии в пористых коллекторах, для определения наиболее выгодных режимов подземной консервации и условий его стабильности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для господдержки ведущих научных школ РФ (НШ-6987.2016.1).

Литература

Баренблатт Г.И. Движение жидкостей и газов в природных пластах / Г.И. Баренблатт, В.М. Ентов, В.М. Рыжик. М., Недра, 1982, 211 с.

Басниев К.С. Подземная гидромеханика / К.С. Басниев, И.Н. Кочина, В.М. Максимов. М., Недра, 1993, 416 с.

Бык С.Ш. Газовые гидраты / С.Ш. Бык, Ю.Ф. Макогон, В.И. Фомина. М., Химия, 1980, 296 с.

Дучков А.Д., Соколова Л.С., Аюнов Д.Е., Пермяков М.Е. Оценка возможности захоронения углекислого газа в криолитозоне Западной Сибири // Криосфера Земли, 2009, т. XIII, № 4, с. 62–68.

Истомин В.А. Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. М., Недра, 1992, 236 с.

Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов / Ю.Ф. Макогон. М., Недра, 1974, 208 с.

Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. 2 / Р.И. Нигматулин. М., Наука, 1987, 360 с.

Оловин Б.А. Фильтрационная проницаемость многолетнемерзлых пород / Б.А. Оловин. Новосибирск, Наука, 1993, 257 с.

Хасанов М.К., Гималтдинов И.К., Столповский М.В. Особенности образования газогидратов при нагнетании холодного газа в пористую среду, насыщенную газом и водой // Теоретические основы хим. технологии, 2010, т. 44, № 4, с. 442–449.

Цыпкин Г.Г. Математическая модель инжекции углекислого газа в пласт с образованием гидрата // Докл. РАН, 2014, т. 458, № 4, с. 422–425.

Чувилин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидратов CO_2 в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли, 2009, т. XIII, № 3, с. 70–79.

Шагапов В.Ш., Хасанов М.К., Мусакаев Н.Г. Образование газогидрата в пористом резервуаре, частично насыщенном водой, при инжекции холодного газа // Прикл. механика и техн. физика, 2008, т. 49, № 3, с. 462–472.

Шагапов В.Ш., Хасанов М.К., Гималтдинов И.К., Столповский М.В. Численное моделирование образования газогидрата в пористой среде конечной протяженности при продувке газом // Прикл. механика и техн. физика, 2011, т. 52, № 4, с. 116–126.

Якушев В.С., Перлова Е.В., Махонина Н.А. и др. Газовые гидраты в отложениях материков и островов // Рос. химический журн., 2003, т. XLVII, № 3, с. 80–90.

Anderson G.K. Enthalpy of dissociation and hydration number of carbon dioxide hydrate from the Clapeyron equation // J. Chem. Thermodynamics, 2003, vol. 35, p. 1171–1183.

Benson S.M., Cole D.R. CO_2 sequestration in deep sedimentary formations // Elements, 2008, vol. 4, p. 325–331.

Chuvilin E.M., Guryeva O.M. Carbon dioxide gas hydrates accumulation in freezing and frozen sediments // Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates. Vancouver, Canada, 2008, No. 5469.

Chuvilin E.M., Petrakova S.Y., Gureva O.M., Istomin V.A. Formation of carbon dioxide gas hydrates in freezing sediments and decomposition kinetics of the hydrates formed // Physics and Chemistry of Ice / Ed. by W.F. Kuhs. Cambridge, UK, Roy. Soc. Chemistry, 2007, p. 147–154.

Jadhawar P., Mohammadi A., Yang J., Tohidi B. Subsurface carbon dioxide storage through clathrate hydrate formation // Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide. Springer, Print. Netherlands, 2006, p. 111–126.

Komai T., Sakamoto Y., Kawamura T. et al. Formation kinetics of CO_2 gas hydrates in sandy sediment and change of permeability during crystal growth – carbon capture and storage system using gas hydrates // Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates. Vancouver, Canada, 2008, No. 5342.

Oldenburg C.M., Pruess R., Benson S.M. Process modeling of CO_2 injection into natural gas reservoirs for carbon sequestration and enhanced gas recovery // Energy and Fuel, 2001, vol. 15, p. 293–298.

Shagapov V.Sh., Musakaev N.G., Khasanov M.K. Formation of gas hydrates in a porous medium during an injection of cold gas // Intern. J. of Heat and Mass Transfer, 2015, vol. 84, p. 1030–1039.

Поступила в редакцию
24 февраля 2015 г.