

УДК 532.546:536.421

## **Исследование режимов образования газогидратов в пористой среде, частично насыщенной льдом\***

**М.К. Хасанов**

*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета*

E-mail: hasanovmk@mail.ru

Исследуются особенности образования газовых гидратов при инъекции газа в пористую среду, в исходном состоянии заполненную газом и льдом. Построены автомодельные решения одномерной задачи, описывающие распределения основных параметров в пласте. Показано, что существуют решения, согласно которым образование газогидрата может происходить в трех различных режимах. Построены критические диаграммы существования данных режимов.

**Ключевые слова:** пористая среда, газовый гидрат, фильтрация.

### **Введение**

В настоящее время серьезной проблемой для большинства стран является рост выбросов в атмосферу парниковых газов. В 2006 году группой голландских исследователей в связи с угрозой глобального потепления была предложена идея подземной газогидратной консервации парниковых газов, которая обеспечивает высокий уровень безопасности хранения и не требует больших энергетических затрат [1]. Очевидно, что любые технологические идеи использования газогидратов должны быть подкреплены соответствующими расчетами, базирующимися на обоснованных теоретических моделях. В работах [2–4] были построены математические модели образования газогидрата в пористых средах, изначально насыщенных газом и водой. Однако при выборе подходящих геологических объектов для захоронения парниковых газов более перспективной является пористая среда, частично насыщенная льдом. Важным преимуществом такой среды является то, что интенсивность процесса образования газогидрата в высокопроницаемых пористых средах лимитируется, прежде всего, отводом тепла, а удельная теплота образования газогидрата из льда в три раза ниже, чем из воды.

Математические модели разложения газогидратов в пористых средах сформулированы, в частности, в работах [5–7]. В них рассматривалось разложение газогидрата на газ и воду при отборе газа, а решения получены для случая диссоциации газогидрата на фронтальной поверхности. В отмеченных работах указано, что решения с фронтальной границей разложения гидрата дают адекватное математическое описание только для низкопроницаемых пористых сред и для малой интенсивности отбора газа.

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-01-31089).

Результаты экспериментального исследования образования газогидрата в пористой среде изо льда и воды приведены, в частности, в работе [8]. Было 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 работе [8] и других аналогичных экспериментальных работах исследования проводились в образцах небольшого размера, вследствие их малости процесс образования газогидрата лимитировался кинетикой процесса (диффузией газа через гидратную корку). В случае реальных протяженных природных пластов процесс образования газогидрата лимитируется не столько кинетикой процесса, сколько тепломассопереносом в самой пористой среде. Это значительно затрудняет сопоставление результатов математического моделирования процессов образования и разложения газогидратов в природных пластах с экспериментальными данными.

В настоящей работе исследуется образование газогидрата в пористой среде, насыщенной газом и льдом. Построены решения как с фронтальной, так и с протяженной областью фазовых переходов, также анализируются условия, при которых реализуются различные режимы образования гидрата в пористой среде.

### Основные уравнения

Для описания процессов тепломассопереноса при закачке газа в горизонтальный пористый пласт примем следующие допущения. Процесс однотемпературный, т.е. температуры пористой среды и насыщающего вещества (газа, гидрата или льда) совпадают. Гидрат является двухкомпонентной системой с массовой концентрацией газа  $G$ . Кроме того, скелет пористой среды, газогидрат и лед несжимаемы и неподвижны, пористость постоянна, газ является калорически совершенным.

Система основных уравнений, описывающая процессы фильтрации и теплопереноса, сопровождающиеся образованием газогидрата в пористой среде, и представляющая собой законы сохранения масс и энергии, закон Дарси и уравнение состояния для газа, в одномерном случае при отмеченных выше допущениях имеет вид [9]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_g m S_g + \rho_h m S_h G) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_g m S_g v_g) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t}(m \rho_i S_i + m(1-G)\rho_h S_h) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho c T) + \rho_g c_g m S_g v_g \frac{\partial T}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial t}(m \rho_h S_h L_h), \\ m S_g v_g &= -\frac{k_g}{\mu_g} \cdot \frac{\partial p}{\partial x}, \\ p &= \rho_g R_g T, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $m$  — пористость,  $G$  — массовая концентрация газа в гидрате,  $\rho_j$  и  $S_j$  ( $j = h, i, g$ ) — истинные плотности и насыщенности пор  $j$ -й фазы, индексы  $h, i$  и  $g$  относятся к параметрам гидрата, льда и газа соответственно,  $v_g, k_g, c_g$  и  $\mu_g$  — соответственно скорость, проницаемость, удельная теплоемкость и динамическая вязкость газовой фазы,  $p$  — давление,

$T$  — температура,  $L_h$  — удельная теплота гидратообразования,  $\rho c$  и  $\lambda$  — удельная объемная теплоемкость и коэффициент теплопроводности системы.

Зависимость коэффициента проницаемости для газа  $k_g$  от газонасыщенности можно задать на основе формулы Козени [10]:

$$k_g = k_* \left( (mS_g)^3 / (1 - mS_g)^2 \right) \approx k_0 S_g^3, \quad k_0 = k_* m^3.$$

Значения температуры и давления в области образования гидрата связаны условием фазового равновесия [11]:

$$T = T_0 + T_* \ln(p/p_{s0}), \quad (2)$$

где  $T_0$  — исходная температура системы,  $p_{s0}$  — равновесное давление, соответствующее исходной температуре,  $T_*$  — эмпирический параметр, зависящий от вида газогидрата.

При образовании газогидрата в пористом пласте возникают зоны, в которых газ, лед и гидрат могут находиться в различных состояниях. На поверхностях разрыва между этими зонами, где терпят скачки насыщенности фаз, а также потоки массы и тепла, выполняются соотношения, следующие из условий баланса массы и тепла:

$$\begin{aligned} \left[ m(S_h \rho_h (1 - G) + S_i \rho_i) \dot{x}_{(s)} \right] &= 0, \\ \left[ m(\rho_g S_g (v_g - \dot{x}_{(s)}) - \rho_h S_h G \dot{x}_{(s)}) \right] &= 0, \\ \left[ \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right] &= \left[ m \rho_h L_h S_h \dot{x}_{(s)} \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь квадратные скобки означают скачок параметра, заключенного в скобки, на границе между зонами,  $\dot{x}_{(s)}$  — скорость движения этой границы. Температура и давление на этих границах полагаются непрерывными.

Будем полагать, что полубесконечный пористый пласт в начальный момент времени насыщен газом и льдом, давление  $p_0$  и температура  $T_0$  которых в исходном состоянии соответствуют термодинамическим условиям существования их в свободном состоянии и изначально одинаковы во всем пласте:

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

Через границу пласта закачивается газ (одноименный исходному), давление  $p_e$  и температура  $T_e$  которого соответствуют условиям образования газогидрата и поддерживаются на этой границе постоянными:

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

Поскольку плотность гидрата метана практически совпадает с плотностью льда, а лед и гидрат неподвижны, то можно пренебречь изменением значения газонасыщенности, а значит и проницаемости при переходе льда в гидрат. Тогда на основе уравнений (1) и (2) уравнения пьезопроводности и температуропроводности запишутся в виде:

$$\frac{\partial p^2}{\partial t} = \aleph^{(\rho)} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial p^2}{\partial x} \right) - 2\aleph_h p^2 \frac{\partial S_h}{\partial t}, \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \aleph^{(T)} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \aleph^{(T)} \frac{c_g k_g \rho_{g0}}{\lambda \mu_g} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + \Delta T \frac{\partial S_h}{\partial t},$$

где  $\aleph_h = \rho_h G / (\rho_{g0} (1 - S_{i0}))$  — отношение масс газа, содержащихся в единице объема газогидрата и пор,  $\Delta T = m \rho_h L_h / (\rho c)$  — повышение температуры пласта при выделении

скрытой теплоты гидрообразования в условиях отсутствия теплопереноса и полного насыщения пор газогидратом,  $\aleph^{(p)} = k_g p / (\mu_g m (1 - S_{i0}))$  — коэффициент пьезопроводности,  $\aleph^{(T)} = \lambda / (\rho c)$  — коэффициент температуропроводности.

Введем автомодельную переменную  $\xi = x / \sqrt{\aleph^{(T)} t}$ . В автомодельных переменных уравнения пьезопроводности и температуропроводности могут быть представлены в виде:

$$-\xi \frac{dp^2}{d\xi} = 2\eta \frac{d}{d\xi} \left( \frac{dp^2}{d\xi} \right) + 2\aleph_h p^2 \xi \frac{dS_h}{d\xi}, \quad -\xi \frac{dT}{d\xi} = \frac{Pe}{p_0^2} \cdot \frac{dp^2}{d\xi} \cdot \frac{dT}{d\xi} + 2 \frac{d}{d\xi} \left( \frac{dT}{d\xi} \right) - \Delta T \xi \frac{dS_h}{d\xi},$$

где  $Pe = (\rho_{g0} c_g / \lambda) (k_g p_0 / \mu_g)$  — число Пекле,  $\eta = \aleph^{(p)} / \aleph^{(T)}$ .

Здесь уравнение пьезопроводности является нелинейным уравнением, поскольку в коэффициент пьезопроводности  $\aleph^{(p)}$  входит неизвестная функция  $p$ . Для получения приближенного аналитического решения можно применить линеаризацию Лейбензона [12], т.е. переменное давление  $p$  в коэффициенте пьезопроводности  $\aleph^{(p)}$  принять постоянным и равным исходному давлению  $p_0$ .

### Фронтальный режим образования гидрата

Рассмотрим решение с фронтальной поверхностью образования гидратов. В этом случае возникают две характерные области: ближняя, насыщенная газом и гидратом, и дальняя, заполненная газом и льдом, а образование газогидрата происходит на подвижной фронтальной поверхности, разделяющей эти две области. Учитывая, что в каждой из двух областей гидратонасыщенность  $S_h$  постоянна, решение для распределения давления (после применения метода линеаризации Лейбензона) и температуры в каждой из областей может быть записано в виде:

$$p_{(1)}^2 = p_{(s)}^2 + \frac{(p_e^2 - p_{(s)}^2) \int_0^{\xi_{(s)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(1)}}\right) d\xi}{\int_0^{\xi_{(s)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(1)}}\right) d\xi}, \quad 0 < \xi < \xi_{(s)},$$

$$T_{(1)} = T_{(s)} + \frac{(T_e - T_{(s)}) \int_0^{\xi_{(s)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{Pe_{(1)}}{2p_0^2} p_{(1)}^2\right) d\xi}{\int_0^{\xi_{(s)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{Pe_{(1)}}{2p_0^2} p_{(1)}^2\right) d\xi}, \quad 0 < \xi < \xi_{(s)}, \quad (4)$$

$$p_{(2)}^2 = p_{(0)}^2 + \frac{(p_{(s)}^2 - p_{(0)}^2) \int_{\xi_{(s)}}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(2)}}\right) d\xi}{\int_{\xi_{(s)}}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(2)}}\right) d\xi}, \quad \xi_{(s)} < \xi < \infty,$$

$$T_{(2)} = T_0 + \frac{(T_{(s)} - T_0) \int_{\xi}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{\text{Pe}_{(2)}}{2p_0^2} p_{(2)}^2\right) d\xi}{\int_{\xi_{(s)}}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{\text{Pe}_{(2)}}{2p_0^2} p_{(2)}^2\right) d\xi}, \quad \xi_{(s)} < \xi < \infty, \quad (5)$$

где  $\eta_{(i)} = \frac{\aleph_{(i)}^{(p)}}{\aleph_{(i)}^{(T)}}$ ,  $\aleph_{(i)}^{(p)} = \frac{k_{(i)} p_0}{\mu_g m S_{g(i)}}$ ,  $\text{Pe}_{(i)} = \frac{\rho_{g0} c_g}{\lambda} \cdot \frac{k_{(i)} p_0}{\mu_g}$ ,  $k_{(i)} = k_0 S_{g(i)}^3$ .

На поверхности, разделяющей ближнюю и дальнюю области, происходит скачок гидратонасыщенности от  $S_{h(1)}^- = S_{h(1)}$  до  $S_{h(1)}^+ = 0$ . Величина гидратонасыщенности первой области  $S_{h(1)}$  определяется из условия баланса массы воды (первого уравнения системы (3)):

$$S_{h(1)} = \rho_i S_{i0} / (\rho_h (1 - G)).$$

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

$$k_{(2)} \frac{(p_0^2 - p_{(s)}^2) \exp\left(-\frac{\xi_{(s)}^2}{4\eta_{(2)}}\right)}{\int_{\xi_{(s)}}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(2)}}\right) d\xi} + k_{(1)} \frac{(p_e^2 - p_{(s)}^2) \exp\left(-\frac{\xi_{(s)}^2}{4\eta_{(1)}}\right)}{\int_0^{\xi_{(s)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(1)}}\right) d\xi} = K S_{h(1)} \xi_{(s)}, \quad (6)$$

$$\frac{(T_{(s)} - T_e) \exp\left(-\frac{\xi_{(s)}^2}{4} - \frac{\text{Pe}_{(1)}}{2p_0^2} p_{(s)}^2\right)}{\int_0^{\xi_{(s)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{\text{Pe}_{(1)}}{2p_0^2} p_{(1)}^2\right) d\xi} - \frac{(T_0 - T_{(s)}) \exp\left(-\frac{\xi_{(s)}^2}{4} - \frac{\text{Pe}_{(2)}}{2p_0^2} p_{(s)}^2\right)}{\int_{\xi_{(s)}}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{\text{Pe}_{(2)}}{2p_0^2} p_{(2)}^2\right) d\xi} = \frac{\Delta T S_{h(1)}}{2} \xi_{(s)}, \quad (7)$$

$$T_{(s)} = T_0 + T_* \ln(p_{(s)} / p_{s0}), \quad (8)$$

где  $K = m \mu_g \aleph_{(T)} p_0 \left( \frac{\rho_h G}{\rho_{g0}} + \frac{\rho_h (1 - G)}{\rho_l} - 1 \right)$ .

Записанная система уравнений в работе решалась следующим образом. Выразив из уравнения (6) величину  $p_{(s)}$  и подставив ее в соотношение (7), получим с учетом условия (8) трансцендентное уравнение с одной неизвестной  $\xi_{(s)}$ , которое решено методом половинного деления. Затем из уравнений (6) и (7) определим значения давления и температуры на границе между областями.

Полученные решения численных расчетов для случая газогидрата на основе лед–метан исследовались на условие термодинамической непротиворечивости, которое состоит в том, что локальная температура в первой (ближней) области должна быть ниже локальной температуры образования гидрата, вычисляемой по найденному в процессе решения распределению давления. Соответственно, температура во второй (дальней) области должна быть выше данной равновесной температуры.

На рис. 1 приведены распределения температуры и давления для разных значений давления, под которым метан нагнетается в пласт. Для параметров, характеризующих систему, приняты следующие значения:  $m = 0,1$ ,  $G = 0,12$ ,  $S_{i0} = 0,2$ ,  $p_0 = 1,7$  МПа,  $T_0 = 271$  К,  $T_e = 265$  К,  $T_* = 30$  К,  $p_{s0} = 2,38$  МПа,  $R_g = 520$  Дж/(К·кг),  $k_0 = 10^{-14}$  м<sup>2</sup>,  $\rho_h = 900$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_l = 900$  кг/м<sup>3</sup>,  $c_g = 1560$  Дж/(К·кг),  $\rho c = 2,5 \cdot 10^6$  Дж/(К·кг),  $\lambda = 2$  Вт/(м·К),  $\mu_g = 10^{-5}$  кг/(м·с),  $L_h = 1,66 \cdot 10^5$  Дж/кг. Штриховая линия показывает равновесную температуру, соответствующую вычисленному распределению давления. На рисунке (случай *a*) видно, что при небольшом значении давления нагнетания газа температура пласта перед фронтом гидратообразования ниже равновесной температуры, а за фронтом — выше этой температуры. Следовательно, в этом случае решение с фронтальной поверхностью образования гидрата дает адекватное математическое описание процесса. При более высоком давлении (случай *b*) температура пласта за фронтом гидратообразования опускается ниже равновесной температуры, что соответствует переохлаждению гетерогенной смеси газа и льда в этой области. Следовательно, в этом случае необходимо вводить объемную область образования гидрата.

Объемная область гидратообразования возникает в том случае, когда на границе фазовых переходов ( $\xi = \xi_{(s)}$ ) выполняется условие:  $dT_{(2)}/d\xi < dT_{(2)s}/d\xi$ , где  $T_{(2)s}$  — температура гидратообразования, соответствующая давлению  $p_{(2)}$ .

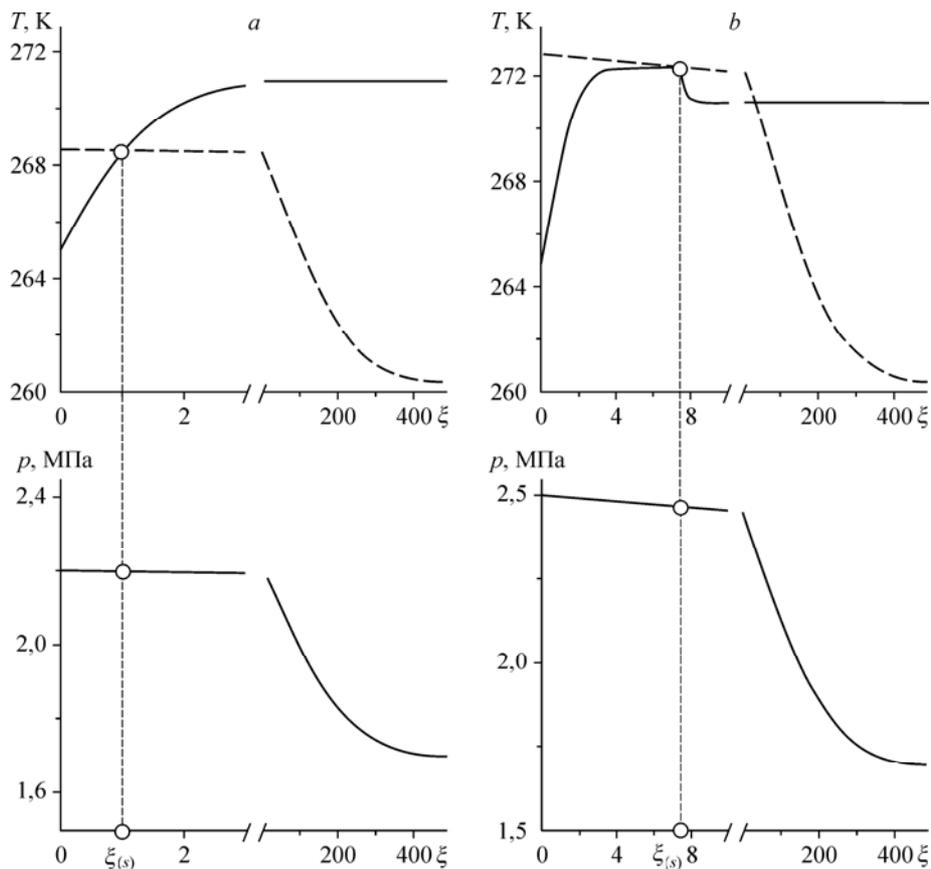


Рис. 1. Распределение температуры и давления.  
 $p_e = 2,2$  (a) и  $2,5$  (b) МПа.

Из условия фазового равновесия (3) имеем:  $\frac{dT_{(2)s}}{d\xi} = \frac{T_*}{2p_{(s)}^2} \cdot \frac{dp_{(2)}^2}{d\xi}$ .

Принимая во внимание условия (2) и (3), а также решения (4), имеем следующее условие возникновения объемной области образования гидрата:

$$\frac{(T_{(s)} - T_e) \exp\left(-\frac{\xi_{(s)}^2}{4} - \frac{Pe_{(1)}}{2p_0^2} p_{(s)}^2\right)}{\int_0^{\xi_{(s)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{Pe_{(1)}}{2p_0^2} p_{(1)}^2\right) d\xi} - \frac{\Delta TS_{h(1)}}{2} \xi_{(s)} < \frac{T_*}{2k_{(2)} p_{(s)}^2} A_\xi,$$

где

$$A_\xi = k_{(1)} \frac{(p_{(s)}^2 - p_e^2) \exp\left(-\frac{\xi_{(s)}^2}{4\eta_{(1)}}\right)}{\int_0^{\xi_{(s)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(1)}}\right) d\xi} + KS_{h(1)} \xi_{(s)}.$$

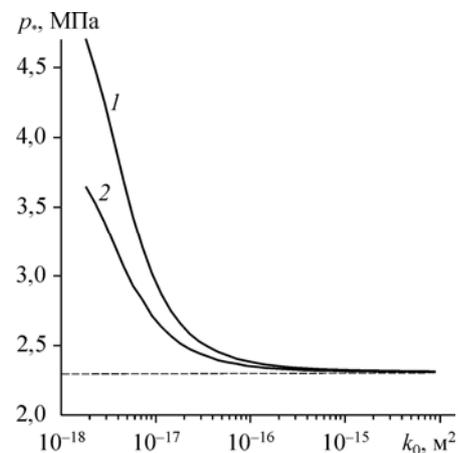
На основе последнего неравенства были проведены вычислительные эксперименты в широком диапазоне параметров для определения критического значения давления нагнетания газа  $p_*$ , при превышении которого необходимо рассматривать объемную область образования гидрата. В результате численных расчетов установлено, что основными параметрами, которые влияют на величину  $p_*$ , являются проницаемость пласта, а также исходные пластовые давление и температура.

На рис. 2 приведены зависимости величины критического давления от абсолютной проницаемости пласта при разных значениях исходного давления в пласте в случае нагнетания метана с температурой  $T_e = 268$  К в пласт с исходной температурой  $T_0 = 270$  К. Штриховая линия, параллельная оси абсцисс и являющаяся горизонтальной асимптотой сплошных кривых, показывает равновесное давления  $p_{s0}$ , соответствующие исходной температуре пласта. Графики показывают, что для высокопроницаемой пористой среды значение критического давления практически совпадает со значением равновесного давления, соответствующего исходной температуре пласта. При уменьшении проницаемости величина критического давления возрастает, причем тем быстрее, чем ниже исходное пластовое давление. Таким образом, фронтальный режим реализуется в низкопроницаемых пористых средах, а также в пластах с низким пластовым давлением, т.е. в пластах, исходное состояние газа и льда в которых далеко от условий образования газового гидрата.

Таким образом, основываясь на проведенных численных расчетах, можно сделать вывод о том, что в зависимости от параметров нагнетаемого газа и параметров, характеризующих исходное состояние системы, образование газогидрата из газа и льда может происходить как на фронтальной поверхности, так и в протяженной области. Для величины давления,

Рис. 2. Зависимость критического давления нагнетания газа, определяющего возникновение протяженной области образования гидрата, от абсолютной проницаемости при разных значениях начального давления в пласте.

$p_0 = 2$  (1),  $p_0 = 2,2$  (2) МПа.



под которым нагнетается газ, существует некоторое максимальное значение, зависящее от проницаемости, исходной температуры и начального давления, при превышении которого образование гидрата будет происходить в протяженной области. Для значений проницаемости, характерных для реальных пластов ( $k > 10^{-15} \text{ м}^2$ ), величина этого предельного давления с высокой степенью точности совпадает с величиной равновесного давления  $p_{s0}$ , соответствующего исходной температуре.

### Образование гидрата в объемной области

Рассмотрим решение задачи об образовании газогидрата в объемной области. При рассмотрении задачи с объемным образованием газогидрата выделяются три характерные области: ближняя, где поры заполнены газом и гидратом, промежуточная, в которой газ, лед и гидрат находятся в равновесии, и дальняя, которая заполнена газом и льдом. В промежуточной зоне происходит образование гидрата. Соответственно рассматриваются две подвижные поверхности: между дальней и промежуточной областями, где начинается переход льда в гидрат, и между ближней и промежуточной областями, на которой заканчивается процесс образования гидрата. Для распределений давления и температуры в ближней области имеем решение, совпадающее с (4).

Анализ показывает, что в большинстве случаев, представляющих практический интерес, в уравнении притока тепла для промежуточной области можно пренебречь слагаемым, отвечающим за конвекцию. Тогда с использованием линеаризации Лейбензона имеем аналитическое решение для распределения давления и гидратонасыщенности в промежуточной области:

$$p_{(2)}^2 = p_{(m)}^2 + (p_{(s)}^2 - p_{(m)}^2) \left( \int_{\xi}^{\xi_{(m)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\chi}\right) d\xi \Big/ \int_{\xi_{(s)}}^{\xi_{(m)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\chi}\right) d\xi \right), \quad (9)$$

$$S_{h(2)} = \frac{T_*(\eta_{(2)} - 1)}{2(\Delta T \eta_{(2)} + \mathfrak{R}_h T_*)} \ln \frac{p_{(2)}^2}{p_{(m)}^2},$$

где  $\chi = \frac{\Delta T \eta_{(2)} + \mathfrak{R}_h T_*}{\Delta T + \mathfrak{R}_h T_*}$ ,  $\mathfrak{R}_h = \frac{\rho_h G}{\rho_{g0}(1 - S_{l0})}$ ,  $\Delta T = \frac{m \rho_h L_h}{\rho c}$ .

Отсюда получаем значение гидратонасыщенности на первой границе (со стороны второй области):  $S_{h(2)} = \frac{T_*(\eta_{(2)} - 1)}{2(\Delta T \eta_{(2)} + \mathfrak{R}_h T_*)} \ln \frac{p_{(s)}^2}{p_{(m)}^2}$ .

Соответствующее распределение температуры  $T_{(2)}$  связано с распределением давления условием фазового равновесия (2).

Для дальней области можно записать:

$$p_{(3)}^2 = p_0^2 + \frac{(p_{(m)}^2 - p_0^2) \int_{\xi}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(3)}}\right) d\xi}{\int_{\xi_{(m)}}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(3)}}\right) d\xi},$$

$$T_{(3)} = T_0 + \frac{(T_{(m)} - T_0) \int_{\xi}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{\text{Pe}_{(3)}}{2p_0^2} p_{(3)}^2\right) d\xi}{\int_{\xi_{(m)}}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{\text{Pe}_{(3)}}{2p_0^2} p_{(3)}^2\right) d\xi}. \quad (10)$$

На поверхности  $x = x_{(s)}$ , разделяющей ближнюю и промежуточную области (на первой границе), происходит скачок гидратонасыщенности от  $S_h^- = S_{h(1)}$  до  $S_h^+ = S_{h(s)}$ . Тогда на основе соотношений (3), с учетом решений (4), (6) и условия фазового равновесия (2), получим уравнения для определения координаты первой границы  $\xi_{(s)}$  и значений параметров на ней:

$$\begin{aligned} k_{(2)} \frac{(p_{(m)}^2 - p_{(s)}^2) \exp\left(-\frac{\xi_{(s)}^2}{4\chi}\right)}{\int_{\xi_{(s)}}^{\xi_{(m)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\chi}\right) d\xi} - k_{(1)} \frac{(p_{(s)}^2 - p_e^2) \exp\left(-\frac{\xi_{(s)}^2}{4\eta_{(1)}}\right)}{\int_0^{\xi_{(s)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(1)}}\right) d\xi} &= K(S_{h(1)} - S_{h(s)}) \xi_{(s)}, \\ \frac{(T_{(s)} - T_e) \exp\left(-\frac{\xi_{(s)}^2}{4} - \frac{\text{Pe}_{(1)}}{2p_0^2} p_{(s)}^2\right)}{\int_0^{\xi_{(s)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{\text{Pe}_{(1)}}{2p_0^2} p_{(1)}^2\right) d\xi} - \frac{T_*}{2p_{(s)}^2} \frac{(p_{(m)}^2 - p_{(s)}^2) \exp\left(-\frac{\xi_{(s)}^2}{4\chi}\right)}{\int_{\xi_{(s)}}^{\xi_{(m)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\chi}\right) d\xi} &= \\ &= \frac{\Delta T}{2} (S_{h(1)} - S_{h(s)}) \xi_{(s)}. \end{aligned}$$

На поверхности  $x = x_{(m)}$ , разделяющей дальнюю и промежуточную области (на второй границе), значение гидратонасыщенности  $S_{h(m)}$  будем считать непрерывным и равным нулю. Тогда на основе соотношений (3), с учетом решений (9) и (10) и условия фазового равновесия (2), получим уравнения для определения координаты второй границы  $\xi_{(m)}$  и значений параметров на ней:

$$\begin{aligned} \frac{(p_{(m)}^2 - p_{(s)}^2) \exp\left(-\frac{\xi_{(m)}^2}{4\chi}\right)}{\int_{\xi_{(s)}}^{\xi_{(m)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\chi}\right) d\xi} &= \frac{(p_0^2 - p_{(m)}^2) \exp\left(-\frac{\xi_{(m)}^2}{4\eta_{(3)}}\right)}{\int_{\xi_{(m)}}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(3)}}\right) d\xi}, \\ \frac{T_*}{2p_{(m)}^2} \frac{(p_{(m)}^2 - p_{(s)}^2) \exp\left(-\frac{\xi_{(m)}^2}{4\chi}\right)}{\int_{\xi_{(s)}}^{\xi_{(m)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\chi}\right) d\xi} &= \frac{(T_0 - T_{(m)}) \exp\left(-\frac{\xi_{(m)}^2}{4} - \frac{\text{Pe}_{(3)}}{2p_0^2} p_{(m)}^2\right)}{\int_{\xi_{(m)}}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \frac{\text{Pe}_{(3)}}{2p_0^2} p_{(3)}^2\right) d\xi}. \end{aligned}$$

При этом на этих границах значения температур связаны с давлением условием фазового равновесия:  $T_{(s)} = T_0 + T_* \ln(p_{(s)}/p_{s0})$ ,  $T_{(m)} = T_0 + T_* \ln(p_{(m)}/p_{s0})$ .

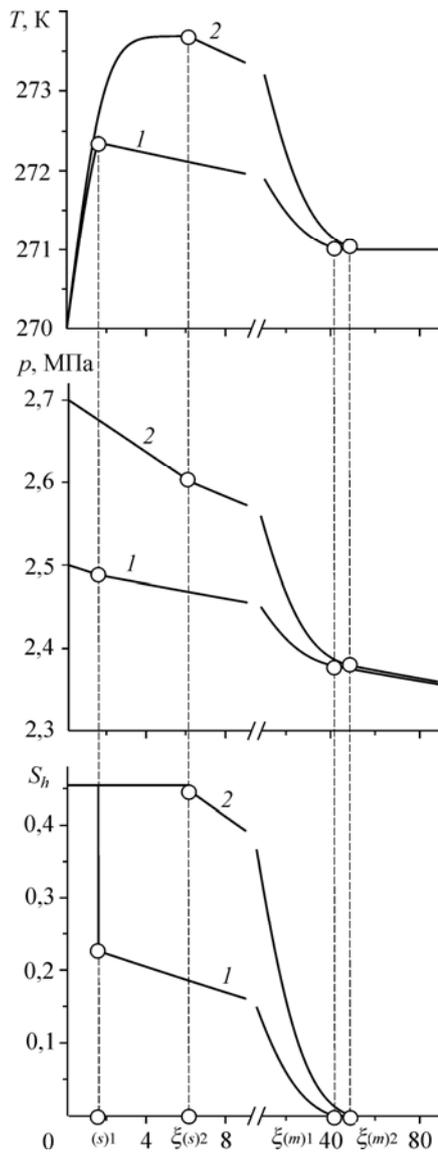


Рис. 3. Распределение температуры, давления и гидратонасыщенности при разных значениях давления закачиваемого газа.

$$p_e = 2,5 (1), 2,7 (2) \text{ МПа.}$$

На рис. 3 приведены распределения давления, температуры и гидратонасыщенности в случае объемного образования гидрата для разных значений давления нагнетания газа в пласт. Для параметров, характеризующих систему, приняты следующие значения:  $T_0 = 271 \text{ К}$ ,  $p_0 = 2,3 \text{ МПа}$ ,  $S_{i0} = 0,4$ ,  $T_e = 270 \text{ К}$ . Из рисунка видно, что температура в трехфазной области поднимается выше исходной температуры пласта, несмотря на то, что в пласт закачивается холодный газ. Это обусловлено высокой интенсивностью фазовых превращений, которые сопровождаются выделением скрытой теплоты гидратообразования. Следовательно, подача в этом случае холодного ( $T_e < T_0$ ) газа в пласт приводит к нагреву пласта, величина которого возрастает с увеличением интенсивности инъекции газа. Кроме того, на рисунке видно, что если давление нагнетания газа достаточно велико, то температура на границе, разделяющей первую и вторую области, поднимается выше температуры плавления льда ( $T = 273,15 \text{ К}$ ), что соответствует перегреву льда. Следовательно, в этом случае модель с двумя подвижными межфазными границами не позволяет построить физически непротиворечивое решение. Для устранения противоречия необходимо вводить третью подвижную межфазную границу, на которой происходит плавление льда на воду, и соответственно надо дополнительно рассматривать четвертую область, в которой одновременно сосуществуют в состоянии фазового равновесия газ, вода

и гидрат. Отметим, что учет возникновения третьей подвижной межфазной границы отличает математическое описание данного процесса от описания процесса образования газогидрата в пористой среде, изначально насыщенной газом и водой, рассмотренного в работах [2–4].

На рис. 4 изображены две кривые на плоскости  $(k_0, p)$ , разделяющие ее на три области, каждая из которых соответствует различным

Рис. 4. Зависимость критического давления нагнетания газа от абсолютной проницаемости, определяющего образование гидрата из льда (1) и из льда и воды (2).

$$T_e = 268 \text{ К}, T_0 = 270 \text{ К}, p_0 = 2 \text{ МПа.}$$

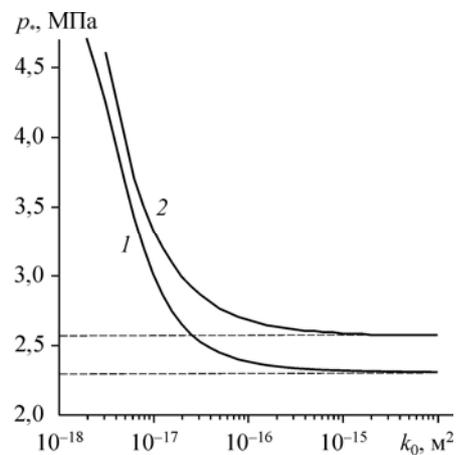
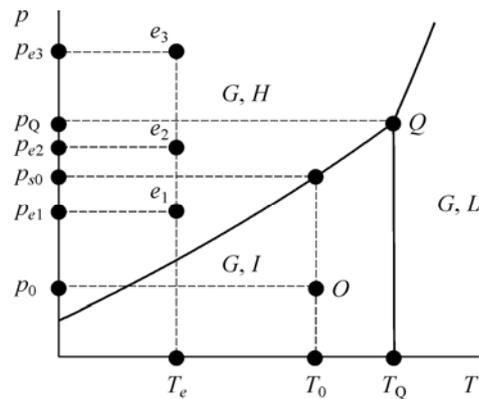


Рис. 5. Фазовая  $p$ - $T$  диаграмма системы «вода–метан».

видам решения (режимам образования гидрата). Штриховые линии, параллельные оси абсцисс и являющиеся горизонтальными асимптотами сплошных кривых, показывают равновесное давление  $p_{s0}$ , соответствующие исходной температуре пласта (для кривой 1), и давление  $p_Q$ , соответствующее квадрупольной точке  $Q$  (рис. 5) сосуществования всех четырех фаз (для кривой 2). В области под первой кривой существует непротиворечивое решение с фронтальной поверхностью фазовых переходов. Область между первой и второй кривой соответствует образованию газогидрата в протяженной области изо льда. Область выше второй кривой отвечает формированию двух протяженных областей фазовых переходов с образованием газогидрата как изо льда, так и из воды.

Таким образом, в случае высокопроницаемой пористой среды ( $k > 10^{-15} \text{ м}^2$ ) для рассматриваемого процесса на фазовой диаграмме (рис. 5) в области сосуществования газа и газогидрата ( $G, H$ ) можно выделить три области, приблизительно разделенные линиями  $p = p_{s0}$  и  $p = p_Q$ . Если параметры нагнетаемого газа соответствуют первой области —  $p_e < p_{s0}$  (точка  $e_1$ ), то образование газогидрата происходит на фронтальной поверхности. Если параметры нагнетаемого газа соответствуют второй области —  $p_{s0} < p_e < p_Q$  (точка  $e_2$ ), то образование газогидрата происходит в протяженной области изо льда. Если параметры нагнетаемого газа соответствуют третьей области —  $p_e > p_Q$  (точка  $e_3$ ), то образование газогидрата происходит в двух протяженных областях как изо льда, так и из воды. Подчеркнем, что данные результаты справедливы для случая, когда исходное состояние системы (точка  $O$ ) соответствует области сосуществования газа и льда ( $G, I$ ), в отличие от работ [2–4], где исходное состояние системы соответствовало области сосуществования газа и воды ( $G, L$ ).

### Выводы

В работе исследован процесс образования газогидрата в пористом пласте, изначально насыщенном газом и льдом. Показано, что в отличие от случая, когда пласт изначально насыщен газом и водой, для адекватного математического описания процесса образования гидрата при достаточно высоких значениях давления нагнетаемого газа необходимо вводить четыре области различного термодинамического состояния гетерогенной смеси: газ–гидрат, газ–вода–гидрат, газ–лед–гидрат, газ–лед.

### Список литературы

1. Jadhawar P., Mohammadi A.H., Yang J., Tohidi B. Subsurface carbon dioxide storage through clathrate hydrate formation // Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide. Netherlands: Springer, 2006. P. 111–126.
2. Шагапов В.Ш., Хасанов М. К. Мусакаев Н. Г. Образование газогидрата в пористом резервуаре, частично насыщенном водой, при инъекции холодного газа // Прикл. механика и техническая физика. 2008. Т. 49, № 3. С. 462–472.
3. 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 химической технологии. 2010. Т. 44, № 4. С. 442–449.
4. 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 техническая физика. 2011. Т. 52, № 4. С. 116–126.

5. **Цыпкин Г.Г.** Математическая модель диссоциации газовых гидратов, сосуществующих с газом в пластах // Докл. РАН. 2001. Т. 381, № 1. С. 56–59.
6. **Васильев В.И., Попов В.В., Цыпкин Г.Г.** Численное исследование разложения газовых гидратов, сосуществующих с газом в природных пластах // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2006. № 4. С. 127–134.
7. **Цыпкин Г.Г.** Аналитическое решение нелинейной задачи о разложения газового гидрата в пласте // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2007. № 5. С. 133–142.
8. **Чувилин Е.М., Гурьева О.М.** Экспериментальное изучение образования гидратов  $\text{CO}_2$  в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли. 2009. Т. 13, № 3. С. 70–79.
9. **Нигматулин Р.И.** Динамика многофазных сред: в 2 ч. М.: Наука, 1987.
10. **Баренблатт Г.И., Ентов В.М., Рыжик В.М.** Движение жидкостей и газов в природных пластах. М.: Недра, 1982. 212 с.
11. **Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И.** Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
12. **Басниев К.С., Кочина И.Н., Максимов В.М.** Подземная гидромеханика. М.: Недра, 1993. 416 с.

*Статья поступила в редакцию 13 января 2014 г.,  
после доработки — 27 марта 2014 г.*