

УДК 532.546:536.421

## ИНЖЕКЦИЯ ЖИДКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ЧАСТИЧНО НАСЫЩЕННЫЙ ГИДРАТОМ МЕТАНА ПЛАСТ

В. Ш. Шагапов, М. К. Хасанов\*, Н. Г. Мусакаев\*\*,\*\*\*

Институт механики им. Р. Р. Мавлютова Уфимского научного центра РАН,  
450054 Уфа, Россия

\* Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,  
453103 Стерлитамак, Россия

\*\* Тюменский филиал Института теоретической и прикладной механики  
им. С. А. Христиановича СО РАН, 625026 Тюмень, Россия

\*\*\* Тюменский государственный университет, 625026 Тюмень, Россия

E-mails: shagapov@rambler.ru, hasanovmk@mail.ru, musakaev@ikz.ru

Предложена математическая модель процесса замещения метана диоксидом углерода в газогидрате при нагнетании жидкой двуокиси углерода в пористую среду, насыщенную в исходном состоянии метаном и его гидратом. Построены автомодельные решения осесимметричной задачи, описывающие распределения основных параметров в пласте. Показано, что существуют решения, согласно которым процесс может происходить как без кипения диоксида углерода, так и при его кипении. Построены диаграммы существования решений каждого типа.

Ключевые слова: пористая среда, фильтрация, газогидрат, замещение, диоксид углерода, кипение.

DOI: 10.15372/PMTF20160616

**Введение.** В настоящее время залежи газогидратов вследствие большой концентрации в них газа и относительно неглубокого залегания в акваториях и на суше являются альтернативой традиционным ресурсам природных газов. Газовые гидраты представляют собой метастабильные образования и существуют в природе в условиях, близких к условиям на границе области их фазовой устойчивости. Незначительные изменения температуры и давления могут привести к их разложению, при этом освобождается значительное количество метана и воды, вследствие чего механическая прочность коллектора уменьшается. Поскольку дестабилизация газогидратного пласта может приводить к появлению нежелательных процессов, актуальными являются разработка технологий, обеспечивающих безопасность работ по добыче газа из газогидратных залежей, и решение возникающих при этом экологических проблем. Представляется перспективным применение технологии замещения, заключающейся в вытеснении метана из гидратов путем замены их другим газом. Как показывают эксперименты, при такой реакции, как правило, не происходит выделения свободной воды, так как вместо гидрата метана образуется другой гидрат, вследствие чего механическая прочность пород не изменяется [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (грант № НШ-6987.2016.1).

© Шагапов В. Ш., Хасанов М. К., Мусакаев Н. Г., 2016

Одним из наиболее перспективных соединений, используемых для осуществления процесса замещения, является диоксид углерода, закачивание которого в гидратонасыщенный пласт позволяет также решить проблему утилизации углекислого газа  $\text{CO}_2$ , вызывающего развитие парникового эффекта. Поскольку гидрат диоксида углерода является более стабильным, чем гидрат метана, молекулы двуокиси углерода могут замещать в нем молекулы метана. Возможность такой замены подтверждена в экспериментах [1–8], причем процесс замещения может происходить в присутствии как газообразного, так и жидкого диоксида углерода. В ряде работ на основе результатов экспериментов сделан вывод, что в реакциях замещения (в условиях, когда интенсивность замещения ограничена скоростью реакции) жидкая двуокись углерода по степени замещения, эффективности и продолжительности реакции является более предпочтительной по сравнению с газообразной [2–5]. Особенностью процесса замещения метана двуокисью углерода в метаногидрате является то, что данная реакция может происходить при давлениях и температурах, соответствующих условиям стабильного существования гидрата метана [3–5].

Процесс замещения метана углекислым газом в гидрате метана экспериментально изучался, например, в работах [1–8]. Исследования проводились для образцов небольшого размера и, как правило, в термо- и баростатических условиях. Вследствие малых размеров образцов и необходимости поддержания постоянных термобарических условий процесс замещения ограничивался скоростью реакции. Поскольку в случае протяженных природных пластов при постоянном нагнетании диоксида углерода в пласт процесс замещения метана двуокисью углерода в газогидрате ограничивается не столько кинетикой процесса, сколько скоростью массопереноса в самой пористой среде, данные исследования не описывают все процессы, происходящие в природных пластах. Это существенно затрудняет сравнение экспериментальных данных с результатами математического моделирования рассматриваемых процессов для пластов большой протяженности.

Математические модели образования газогидратов в пористых средах большой протяженности при инъекции газа сформулированы, в частности, в работах [9–11], в которых изучался процесс закачивания газа в пласт, изначально насыщенный тем же газом. В работе [12] представлена математическая модель нагнетания углекислого газа в пласт, содержащий метан и воду в свободном состоянии. В данной работе предложена модель процесса замещения метана диоксидом углерода в пористой среде, насыщенной метаном и его гидратом, и построены автомодельные решения.

**Постановка задачи и основные уравнения.** Пусть горизонтальный пористый пласт с непроницаемыми кровлей и подошвой в начальный момент времени насыщен гидратом метана с насыщенностью  $\nu$  и метаном, давление  $p_0$  и температура  $T_0$  которых соответствуют термодинамическим условиям существования гетерогенной смеси метана и его газогидрата. Будем полагать, что через скважину закачивается жидкий диоксид углерода.

Условия существования газогидратов (диоксида углерода и метана) показаны на рис. 1 [13]. Начальным значениям давления и температуры пласта в рассматриваемой задаче соответствует область над кривой 3 (область существования гетерогенной смеси метана и его гидрата).

Значения температуры и давления на кривой равновесия системы газ — вода — гидрат достаточно точно определяются уравнением [14]

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

где  $p_{s0}$  — равновесное давление, соответствующее температуре  $T_0$ ;  $A_*$  — эмпирический параметр.

Зависимость между давлением и температурой, соответствующая состоянию равновесия системы жидкость — пар для диоксида углерода, в случае небольших перепадов

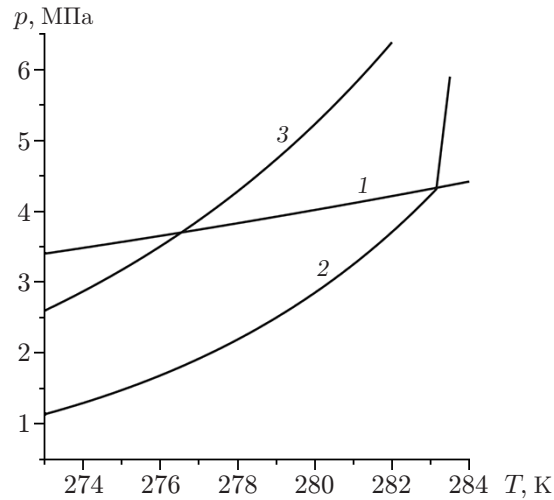


Рис. 1. Фазовые диаграммы систем  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ :

1 — равновесное состояние системы жидкий диоксид углерода (газогидрат  $\text{CO}_2$ ) —  $\text{CO}_2$ ,  
 2 — равновесное состояние системы  $\text{CO}_2$  —  $\text{H}_2\text{O}$  — газогидрат  $\text{CO}_2$ , 3 — равновесное  
 состояние системы  $\text{CH}_4$  —  $\text{H}_2\text{O}$  — газогидрат  $\text{CH}_4$

температуры можно представить в виде аппроксимации кривой Клаузиуса — Клапейрона

$$p = p_{r0} \exp\left(\frac{T_*}{T_0} - \frac{T_*}{T}\right), \quad (1)$$

где  $p_{r0}$  — равновесное давление, соответствующее температуре  $T_0$ ;  $T_*$  — эмпирический параметр.

Течение в пористой среде будем считать ламинарным. Следуя работе [12], вследствие ламинарности течения и больших значений вязкости диоксида углерода по сравнению с вязкостью метана будем полагать, что фронт вытеснения метана диоксидом углерода устойчив. Тогда можно предположить, что при закачке двуокиси углерода формируются две области. В первой области поры насыщены жидкой двуокисью углерода и его гидратом, а во второй — метаном и его гидратом. Таким образом, с учетом указанных допущений замещение метана диоксидом углерода в составе газогидрата происходит на подвижной фронтальной поверхности, разделяющей эти две области.

Как показывают эксперименты, образование газогидрата может сопровождаться неравновесными процессами, обусловленными диффузией гидратообразующего газа через пленки газогидрата. Если считать, что характерные толщины пленки гидрата порядка размеров поровых каналов  $d = 10^{-5}$  м, то характерное время  $t_D$  релаксации диффузионной неравновесности можно оценить следующим образом:  $t_D \approx d^2/D = 10^3$  с ( $D = 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с — коэффициент диффузии в гидрате). Это время, как правило, очень мало по сравнению со временем, в течение которого происходит процесс замещения (несколько суток или месяцев). На таких больших интервалах времени, значительно превышающих характерное время диффузионной релаксации, процессы диффузии и замещения молекул метана молекулами диоксида углерода в клатратных соединениях не ограничивают скорость процесса замещения во всем пласте [9–11]. Размеры областей релаксации диффузионной неравновесности  $\Delta r = v_k t_D$  ( $v_k$  — характерная скорость течения в пористой среде), для которых справедливо неравенство  $\Delta r \ll R$  ( $R$  — характерные размеры области фильтрации), также не оказывают влияния на скорость процесса замещения во всем пласте. Поэтому в рассматриваемом случае интенсивность замещения гидрата метана гидратом

диоксида углерода в пласте определяется скоростью подвода диоксида углерода и отвода метана, выделяющегося при разложении гидрата, т. е. массопереносом в пласте.

Для описания процессов тепломассопереноса при закачивании диоксида углерода в пористый пласт примем следующие предположения. Процесс изотемпературный, т. е. температура пористой среды равна температуре насыщающего вещества. Гидраты диоксида углерода и метана являются двухкомпонентными системами с массовыми концентрациями  $G_{(1)}$  и  $G_{(2)}$  соответственно. Кроме того, скелет пористой среды и газогидрат несжимаемы, пористость постоянна, метан является калорически совершенным газом, жидкая двуокись углерода — упругой жидкостью.

Система основных уравнений, описывающая процессы фильтрации и теплопереноса в пористой среде и включающая законы сохранения масс и энергии, закон Дарси и уравнение состояния, в осесимметричном случае при указанных выше допущениях в каждой области имеет вид [9]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{(i)} m S_{(i)}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho_{(i)} m S_{(i)} v_{(i)}) &= 0 \quad (i = 1, 2), \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho c T_{(i)}) + \rho_{(i)} c_{(i)} m S_{(i)} v_{(i)} \frac{\partial T_{(i)}}{\partial r} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda \frac{\partial T_{(i)}}{\partial r} \right), \\ m S_{(i)} v_{(i)} &= - \frac{k_{(i)}}{\mu_{(i)}} \frac{\partial p_{(i)}}{\partial r}, \\ \rho_{(1)} &= \rho_{0(1)} \exp(\beta(p_{(1)} - p_{0(1)})), \quad \rho_{(2)} = p_{(2)} / (R_g T_{(2)}), \end{aligned} \quad (2)$$

где нижние индексы “(1)” и “(2)” соответствуют параметрам жидкой (область 1) и газовой (область 2) фаз;  $m$  — пористость;  $\rho_{(i)}$ ,  $v_{(i)}$ ,  $k_{(i)}$ ,  $c_{(i)}$ ,  $\mu_{(i)}$  ( $i = 1, 2$ ) — истинная плотность, скорость, проницаемость, удельная теплоемкость и динамическая вязкость  $i$ -й фазы соответственно;  $p$  — давление;  $T$  — температура;  $S_{(i)}$  ( $i = 1, 2$ ) — насыщенность пор  $i$ -й фазой;  $R_g$  — газовая постоянная метана;  $\beta$  — коэффициент объемного сжатия жидкой двуокиси углерода;  $\rho_{0(1)}$  — истинная плотность жидкой двуокиси углерода, соответствующая давлению  $p_{0(1)}$ ;  $\rho c$ ,  $\lambda$  — удельная объемная теплоемкость и теплопроводность системы. Поскольку основное влияние на значения  $\rho c$  и  $\lambda$  оказывают соответствующие параметры скелета пористой среды, будем считать их постоянными.

Зависимость фазовой проницаемости  $k_{(i)}$  от насыщенности  $S_{(i)}$  и абсолютной проницаемости  $k_0$  зададим на основе формулы Козени:  $k_{(i)} = k_0 S_{(i)}^3$  ( $i = 1, 2$ ) [15].

На границе между областями выполняются соотношения, следующие из условий баланса массы и тепла [16]:

$$\begin{aligned} m \rho_{(1)} S_{(1)} (v_{(1)} - \dot{r}_{(n)}) &= m \rho_{h(1)} S_{h(1)} G_{(1)} \dot{r}_{(n)}, \\ m \rho_{(2)} S_{(2)} (v_{(2)} - \dot{r}_{(n)}) &= m \rho_{h(2)} S_{h(2)} G_{(2)} \dot{r}_{(n)}, \\ m S_{h(1)} \rho_{h(1)} (1 - G_{(1)}) \dot{r}_{(n)} &= m S_{h(2)} \rho_{h(2)} (1 - G_{(2)}) \dot{r}_{(n)}, \\ \lambda \frac{\partial T_{(1)}}{\partial r} - \lambda \frac{\partial T_{(2)}}{\partial r} &= m (\rho_{h(1)} L_{h(1)} S_{h(1)} - \rho_{h(2)} L_{h(2)} S_{h(2)}) \dot{r}_{(n)}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $\rho_{h(i)}$ ,  $S_{h(i)}$ ,  $L_{h(i)}$  — плотность, насыщенность и теплота образования гидрата соответственно; индекс  $i = 1$  соответствует диоксиду углерода,  $i = 2$  — гидрату метана;  $\dot{r}_{(n)}$  — скорость движения границы областей фазовых переходов (температура и давление на этой границе полагаются непрерывными); индекс  $n$  соответствует параметрам на границе между областями.

Для замыкания системы уравнений (1)–(3) необходимо задать граничные условия. Для этого будем полагать, что через скважину, глубина которой равна толщине пласта, закачивается жидкий диоксид углерода с постоянным массовым расходом  $Q$  (на единицу высоты скважины) и температурой  $T_w$ . В результате закачивания вблизи скважины образуется область, частично насыщенная гидратом диоксида углерода. Полагается, что через достаточно большой промежуток времени после начала закачивания двуокиси углерода, когда радиус данной зоны  $r_{(n)}$  значительно больше радиуса скважины  $r_w$ , размер скважины оказывает незначительное влияние на процесс замещения [9]. Тогда с учетом закона Дарси условия на границе скважины записываются в виде

$$\begin{aligned} r = r_w \rightarrow 0, \quad t > 0: \quad & \frac{2k_{(1)}\pi\rho_{(1)}}{\mu_{(1)}} \left( r \frac{\partial p_{(1)}}{\partial r} \right) = Q, \quad T = T_w, \\ r \rightarrow \infty, \quad t > 0: \quad & p = p_0, \quad T = T_0. \end{aligned}$$

Насыщенность пласта гидратом метана во второй области равна  $\nu$ . Тогда на основе третьего уравнения системы (3), представляющего собой условие баланса массы воды, связанной в газогидрате, можно найти величину гидратонасыщенности в первой зоне:

$$S_{h(1)} = \rho_{h(2)}(1 - G_{(2)})\nu / [\rho_{h(1)}(1 - G_{(1)})].$$

Введем безразмерные величины  $P_{(1)}$  и  $P_{(2)}$ :

$$P_{(1)} = \rho / \rho_{0(1)} = \exp(\beta(p_{(1)} - p_{0(1)})), \quad P_{(2)} = p_{(2)}^2 / p_0^2.$$

В рассматриваемой задаче перепады температур  $\Delta T = T_w - T_0$  в области фильтрации небольшие ( $\Delta T \ll T_0$ ), поэтому в уравнении пьезопроводности слагаемое, характеризующее изменение температуры, пренебрежимо мало. С учетом этого на основе системы (2) уравнения пьезо- и температуропроводности записываются в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_{(i)}}{\partial t} &= K_{(i)}^{(p)} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial P_{(i)}}{\partial r} \right) \quad (i = 1, 2), \\ \frac{\partial T_{(i)}}{\partial t} &= K_{(i)}^{(T)} \text{Pe}_{(i)} \frac{\partial P_{(i)}}{\partial r} \frac{\partial T_{(i)}}{\partial r} + K_{(i)}^{(T)} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T_{(i)}}{\partial r} \right), \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} K_{(1)}^{(p)} &= \frac{k_{(1)}}{\mu_{(1)}m(1 - S_{h(1)})\beta}, \quad K_{(2)}^{(p)} = \frac{k_{(2)}P_{(2)}}{\mu_{(2)}m(1 - S_{h(2)})}, \\ \text{Pe}_{(1)} &= \frac{\rho_{0(1)}c_{(1)}}{\lambda} \frac{k_{(1)}}{\mu_{(1)}\beta}, \quad \text{Pe}_{(2)} = \frac{\rho_{0(2)}c_{(2)}}{2\lambda} \frac{k_{(2)}p_0}{\mu_{(2)}}, \quad K_{(i)}^{(T)} = \frac{\lambda}{\rho c}. \end{aligned}$$

В этих переменных начальные и граничные условия, а также условия на границе областей фазовых переходов с учетом закона Дарси принимают вид

$$\begin{aligned} t = 0: \quad & T = T_0, \quad P_{(2)} = 1 \quad (r > 0, \quad t = 0), \\ r = r_w: \quad & \frac{2k_{(1)}\pi\rho_0}{\mu_{(1)}\beta} \left( r \frac{\partial P_{(1)}}{\partial r} \right) = Q, \quad T = T_w \quad (r \rightarrow 0, \quad t > 0), \\ -\frac{\partial P_{(1)}}{\partial r} &= \frac{m\mu_{(1)}\beta}{k_{(1)}} \left( \frac{\rho_{h(1)}G_{(1)}S_{h(1)}}{\rho_{0(1)}} + 1 - S_{h(1)} \right) P_{n(1)}\dot{r}_{(n)}, \\ -\frac{\partial P_{(2)}}{\partial r} &= \frac{2m\mu_{(2)}}{k_{(2)}p_0} \left( \frac{\rho_{h(2)}G_{(2)}S_{h(2)}}{\rho_{0(2)}} + 1 - S_{h(2)} \right) P_{n(2)}\dot{r}_{(n)}, \\ \lambda \frac{\partial T_{(1)}}{\partial r} - \lambda \frac{\partial T_{(2)}}{\partial r} &= m(\rho_{h(1)}L_{h(1)}S_{h(1)} - \rho_{h(2)}L_{h(2)}S_{h(2)})\dot{r}_{(n)}, \end{aligned} \tag{4}$$

где  $P_{n(1)}, P_{n(2)}$  — значения величин  $P_{(1)}$  и  $P_{(2)}$  при  $r = r_{(n)}$ . Поскольку давление на границе полагается непрерывным, величины  $P_{n(1)}$  и  $P_{n(2)}$  связаны соотношением

$$P_{n(1)} = \exp(\beta p_0(\sqrt{P_{n(2)}} - 1)). \quad (5)$$

**Автомодельное решение.** Введем автомодельную переменную  $\xi = r/\sqrt{K^{(T)}t}$ . Для этой переменной уравнения пьезо- и температуропроводности записываются в виде

$$\begin{aligned} -\xi \frac{dP_{(i)}}{d\xi} &= 2 \frac{K_{(i)}^{(p)}}{K^{(T)}} \frac{1}{\xi} \frac{d}{d\xi} \left( \xi \frac{dP_{(i)}}{d\xi} \right) \quad (i = 1, 2), \\ -\xi \frac{dT_{(i)}}{d\xi} &= 2 \text{Pe}_{(i)} \frac{dP_{(i)}}{d\xi} \frac{dT_{(i)}}{d\xi} + \frac{2}{\xi} \frac{d}{d\xi} \left( \xi \frac{dT_{(i)}}{d\xi} \right). \end{aligned}$$

Здесь уравнение пьезопроводности для второй области ( $i = 2$ ) является нелинейным, так как в коэффициент пьезопроводности  $K_{(2)}^{(p)}$  входит неизвестная функция  $p_{(2)}$ . Для получения приближенного аналитического решения применим линеаризацию Лейбензона [9, 17], для чего давление  $p_{(2)}$ , входящее в параметр  $K_{(2)}^{(p)}$ , будем считать постоянным и равным исходному пластовому давлению  $p_0$ . Применение такого способа линеаризации обусловлено тем, что основной перепад давления происходит в первой области.

После интегрирования уравнений пьезо- и температуропроводности решение для распределения давления и температуры в каждой области можно записать в виде

$$\begin{aligned} P_{(1)} &= P_{n(1)} + \frac{Q\mu_{(1)}\beta}{2\pi\rho_{0(1)}k_{(1)}} \int_{\xi}^{\xi_{(n)}} \frac{1}{\xi} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(1)}}\right) d\xi, \quad 0 < \xi < \xi_{(n)}, \\ T_{(1)} &= T_{(n)} + \frac{(T_w - T_{(n)}) \int_{\xi}^{\xi_{(n)}} \frac{1}{\xi} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \text{Pe}_{(1)} P_{(1)}\right) d\xi}{\int_0^{\xi_{(n)}} \frac{1}{\xi} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \text{Pe}_{(1)} P_{(1)}\right) d\xi}, \quad 0 < \xi < \xi_{(n)}; \\ P_{(2)} &= 1 + \frac{(P_{n(2)} - 1) \int_{\xi}^{\infty} \frac{1}{\xi} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(2)}}\right) d\xi}{\int_{\xi_{(n)}}^{\infty} \frac{1}{\xi} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(2)}}\right) d\xi}, \quad \xi_{(n)} < \xi < \infty, \\ T_{(2)} &= T_0 + \frac{(T_{(n)} - T_0) \int_{\xi}^{\infty} \frac{1}{\xi} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \text{Pe}_{(2)} P_{(2)}\right) d\xi}{\int_{\xi_{(n)}}^{\infty} \frac{1}{\xi} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \text{Pe}_{(2)} P_{(2)}\right) d\xi}, \quad \xi_{(n)} < \xi < \infty, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\eta_{(i)} = K_{(i)}^{(p)}/K^{(T)}$  ( $i = 1, 2$ ).

На основе условий (4) с учетом решений (6), (7) получаем уравнения для определения координаты границы областей фазовых переходов  $\xi_{(n)}$  и значений параметров  $P_{(n)}$  и  $T_{(n)}$  на ней:

$$\frac{Q\mu_{(1)}\beta}{\pi k_{(1)}\rho_{0(1)}} \exp\left(-\frac{\xi_{(n)}^2}{4\eta_{(1)}}\right) = A_{(1)}P_{n(1)}\xi_{(n)}^2; \quad (8)$$

$$(P_{n(2)} - 1) \exp\left(-\frac{\xi_{(n)}^2}{4\eta_{(2)}}\right) / \int_{\xi_{(n)}}^{\infty} \frac{1}{\xi} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(2)}}\right) d\xi = A_{(2)}P_{n(2)}\xi_{(n)}^2; \quad (9)$$

$$\frac{(T_{(n)} - T_w) \exp\left(-\frac{\xi_{(n)}^2}{4} - \text{Pe}_{(1)} P_{n(1)}\right)}{\int_0^{\xi_{(n)}} \frac{1}{\xi} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \text{Pe}_{(1)} P_{(1)}\right) d\xi} - \frac{(T_0 - T_{(n)}) \exp\left(-\frac{\xi_{(n)}^2}{4} - \text{Pe}_{(2)} P_{n(2)}\right)}{\int_{\xi_{(n)}}^{\infty} \frac{1}{\xi} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} - \text{Pe}_{(2)} P_{(2)}\right) d\xi} = B\xi_{(n)}^2, \quad (10)$$

где

$$B = \frac{m(\rho_{h(1)}L_{h(1)}S_{h(1)} - \rho_{h(2)}L_{h(2)}S_{h(2)})}{2\rho c}, \quad A_{(1)} = \frac{m\mu_{(1)}\beta K^{(T)}}{k_{(1)}} \left( \frac{\rho_{h(1)}G_{(1)}S_{h(1)}}{\rho_{0(1)}} + 1 - S_{h(1)} \right),$$

$$A_{(2)} = \frac{m\mu_{(2)}K^{(T)}}{k_{(2)}\rho_0} \left( \frac{\rho_{h(2)}G_{(2)}S_{h(2)}}{\rho_{0(2)}} + 1 - S_{h(2)} \right).$$

Система уравнений (8)–(10) решалась следующим образом. Выразив из уравнения (9) величину  $P_{n(2)}$  и подставив ее в соотношение (5), находим  $P_{n(1)}$  как функцию  $\xi_{(n)}$ . Подставляя это выражение для  $P_{n(1)}$  в уравнение (8), получаем трансцендентное уравнение с одной неизвестной  $\xi_{(n)}$ , которое в данной работе решается методом половинного деления. Затем из уравнений (8), (10) определяем значения давления и температуры на границе между областями.

Оценим условия, когда можно пренебречь переходной зоной, в порах которой присутствуют частицы как метаногидрата, так и гидрата диоксида углерода и толщина которой ограничена скоростью диффузии газа в гидрате.

Толщину переходной зоны можно оценить по соотношению

$$\Delta r = \xi_{(n)} \left( \sqrt{K^{(T)}(t + t_D)} - \sqrt{K^{(T)}t} \right).$$

Протяженность первой области равна  $r_{(1)} = \xi_{(n)}\sqrt{K^{(T)}t}$ . Полагая  $\Delta r \ll r_{(1)}$ , получаем условие

$$\xi_{(n)} \left( \sqrt{K^{(T)}(t + t_D)} - \sqrt{K^{(T)}t} \right) \ll \xi_{(n)}\sqrt{K^{(T)}t},$$

из которого следует

$$t \gg t_D/3.$$

В частности, при выбранных характерных размерах поровых каналов  $d$  и коэффициенте диффузии в гидрате  $D$  ( $t_D \approx d^2/D = 10^3$  с) релаксационным запаздыванием вследствие диффузии через гидратную пленку можно пренебречь, если характерные времена рассматриваемой задачи составляют порядка 1 сут.

**Результаты расчетов.** Для полученных решений проверялось выполнение термодинамического условия существования в первой области диоксида углерода в жидком состо-

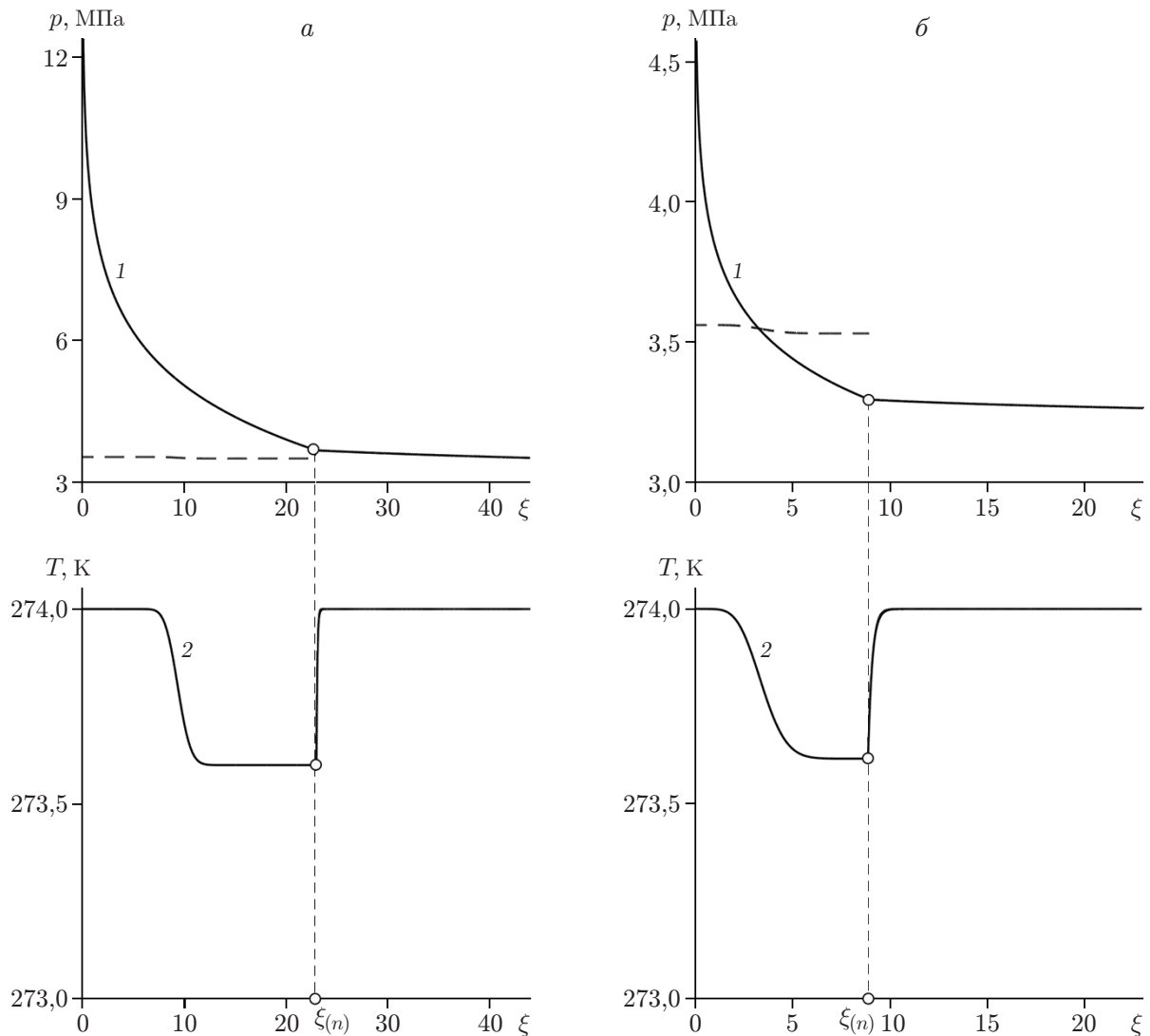


Рис. 2. Распределения давления (1) и температуры (2) при различных значениях массового расхода:

*a* —  $Q = 0,20$  кг/(м·с), *б* —  $Q = 0,03$  кг/(м·с); штриховые линии — равновесные значения давления кипения диоксида углерода

янии. В соответствии с этим условием локальное давление в первой области должно быть больше локального давления кипения диоксида углерода, вычисляемого по формуле (1) с учетом полученного распределения температуры.

На рис. 2 приведены распределения температуры и давления при различных значениях массового расхода  $Q$ . Для параметров системы приняты следующие значения:  $m = 0,2$ ,  $\nu = 0,25$ ,  $p_0 = 3,2$  МПа,  $T_0 = T_w = 274$  К,  $k_0 = 10^{-14}$  м<sup>2</sup>,  $\beta = 10^{-8}$  Па<sup>-1</sup>,  $G_{(1)} = 0,287$ ,  $G_{(2)} = 0,13$ ,  $\rho_{0(1)} = 890$  кг/м<sup>3</sup>,  $\lambda = 2$  Вт/(м·К),  $\rho c = 2,5 \cdot 10^6$  Дж/(К·кг),  $\rho_{h(1)} = 1100$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_{h(2)} = 900$  кг/м<sup>3</sup>,  $c_{(1)} = 2600$  Дж/(К·кг),  $c_{(2)} = 1560$  Дж/(К·кг),  $R_g = 520$  Дж/(К·кг),  $\mu_{(1)} = 10^{-4}$  Па·с,  $\mu_{(2)} = 10^{-5}$  Па·с,  $L_{h(1)} = 3,48 \cdot 10^5$  Дж/кг,  $L_{h(2)} = 4,5 \cdot 10^5$  Дж/кг,  $T_* = 60$  К,  $p_{r0} = 3,56$  МПа,  $p_{s0} = 2,86$  МПа. На рис. 2, *a* видно, что при больших значениях массового расхода пластовое давление (сплошная линия) в первой области больше равновесного давления кипения диоксида углерода (штриховая линия). Следовательно, в этом



случае решение, в котором имеет место одна граница областей фазовых переходов, адекватно описывает рассматриваемый процесс. При меньшем значении массового расхода нагнетаемого диоксида углерода (см. рис. 2, б) пластовое давление в первой области на некотором участке меньше равновесного давления кипения диоксида углерода. В этом случае появляются еще одна граница областей фазовых переходов, на которой происходит кипение диоксида углерода, и промежуточная область (между первой и второй областями), частично насыщенная газообразным диоксидом углерода.

Поскольку в данной работе исследуется инъекция только жидкой двуокиси углерода, необходимо рассмотреть условия, при которых реализуется режим с одной поверхностью фазовых переходов: на фазовой плоскости (см. рис. 1) значения давления и температуры в любой точке первой области должны быть расположены выше линии раздела жидкой и газообразной фаз  $\text{CO}_2$  (кривая 1).

Реализация режима с двумя границами областей фазовых переходов обусловлена уменьшением на некотором участке пластового давления до значения, меньшего равновесного давления кипения диоксида углерода, соответствующего температуре на данном участке. Минимальное значение давления на границе областей фазовых переходов равно

$$P_{(n)\min} = P_0.$$

Поскольку в случае жидкого диоксида углерода реакция замещения не сопровождается нагревом пласта, максимальное значение равновесного давления кипения при закачивании диоксида углерода с температурой, меньшей или равной  $T_0$ , равно равновесному давлению  $p_{r0}$ , соответствующему температуре  $T_0$ . При этом условие возникновения газообразного диоксида углерода в случае закачивания диоксида углерода с температурой, меньшей или равной  $T_0$ , можно записать следующим образом:

$$p_0 < p_{r0}.$$

Данное неравенство нужно уточнить, так как, для того чтобы существовал гидрат метана, пластовое давление в начальный момент времени должно быть больше равновесного давления для гидрата метана  $p_{s0}$ . В результате получаем

$$p_{s0} < p_0 < p_{r0}.$$

Исследуем более подробно критические условия, определяющие реализацию того или иного режима в случае, когда исходное пластовое давление  $p_0$  удовлетворяет указанному выше условию. В этом случае условие существования решения с двумя границами областей фазовых переходов определяется неравенством

$$P_{(n)} < P_{(s)},$$

где  $P_{(n)}$  — давление на границе областей фазовых переходов, вычисляемое из уравнений (8), (9);  $P_{(s)}$  — равновесное (для диоксида углерода) давление на границе областей фазовых переходов, определяемое из уравнения (1).

С использованием данного неравенства проведены вычислительные эксперименты в широком диапазоне параметров для определения критического значения массового расхода нагнетаемого газа  $Q_*$ , ниже которого происходит кипение диоксида углерода. В результате расчетов установлено, что основными параметрами, влияющими на величину  $Q_*$ , являются проницаемость пласта и исходное пластовое давление.

На рис. 3 приведена зависимость критических значений массового расхода нагнетаемого диоксида углерода от абсолютной проницаемости пласта при различных значениях начального давления в пласте. Значения остальных параметров те же, что и для рис. 2. На рис. 3 видно, что при увеличении проницаемости критическое значение массового расхо-

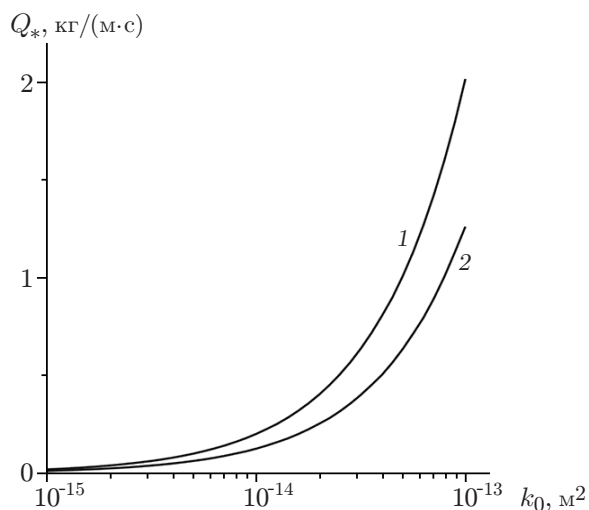


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость критических значений массового расхода на границе областей фазовых переходов от абсолютной проницаемости при различных значениях начального давления в пласте:

1 —  $p_0 = 3$  МПа, 2 —  $p_0 = 3,2$  МПа

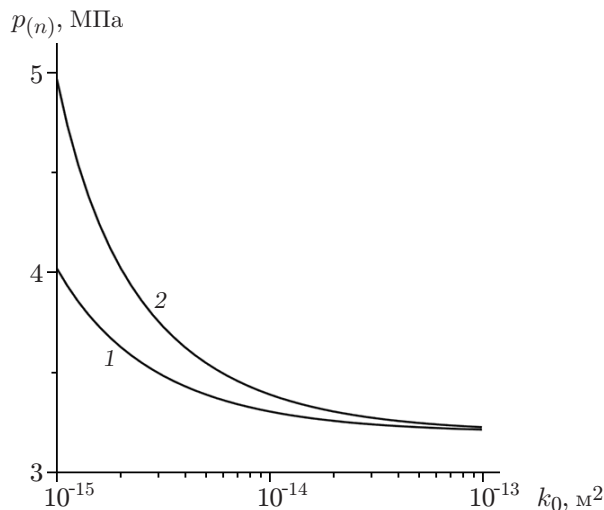


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость давления на границе областей фазовых переходов от абсолютной проницаемости при различных значениях массового расхода:

1 —  $Q = 0,05$  кг/(м·с), 2 —  $Q = 0,10$  кг/(м·с)

да увеличивается, причем тем быстрее, чем меньше исходное пластовое давление. Таким образом, режим с одной границей областей фазовых переходов реализуется в слабопроницаемых средах, а также при больших начальных значениях давления в пласте.

Для объяснения данного результата исследована также зависимость давления на границе областей фазовых переходов от абсолютной проницаемости при различных значениях массового расхода и начальном давлении  $p_0 = 3,2$  МПа. На рис. 4 видно, что с увеличением проницаемости и уменьшением массового расхода давление на границе областей фазовых переходов уменьшается. Таким образом, реализация режима с двумя границами областей фазовых переходов в случае хорошо проницаемой пористой среды и малых значений массового расхода обусловлена тем, что при данных условиях давление на фронте вытеснения оказывается меньше равновесного давления кипения диоксида углерода, соответствующего температуре на этой границе.

**Заключение.** Из анализа полученных решений следует, что в случае нагнетания жидкого диоксида углерода с постоянным массовым расходом в пласт, насыщенный метаном и его гидратом, процесс замещения метана диоксидом углерода в исходном газогидрате может происходить в двух режимах, характеризующихся либо только образованием гидрата диоксида углерода, либо образованием гидрата и кипением диоксида углерода. Второй режим реализуется в том случае, если начальное состояние системы близко к состоянию кипения диоксида углерода при хорошей проницаемости среды и малом массовом расходе закачиваемого диоксида углерода. Для величины массового расхода существует критическое значение (зависящее от проницаемости и начального давления в пласте), при превышении которого не происходит кипения диоксида углерода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Nago A., Nieto A.** Natural gas production from methane hydrate deposits using CO<sub>2</sub> clathrate sequestration: State-of-art review and new technical approaches // J. Geol. Res. 2011. V. 2011. 239397.
2. **Espinoza D. N., Santamarina J. C.** P-wave monitoring of hydrate-bearing sand during CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> replacement // Intern. J. Greenhouse Gas Control. 2011. V. 5. P. 1032–1038.
3. **Jung J. W., Santamarina J. C.** CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> replacement in hydrate-bearing sediments: A pore-scale study // Geochem. Geophys., Geosystems. 2010. V. 11. Q0AA13. DOI: 10.1029/2010GC003339.
4. **Schoderbek D., Farrell H., Hester K., et al.** ConocoPhillips gas hydrate production test: Final tech. rep. 2013. [Electron. resource]. Режим доступа: <http://www.netl.doe.gov/research/oil-and-gas/project-summaries/methan-hydrate/dent0006553>.
5. **Qing Yuan, Chang-Yu Sun, Bei Liu, et al.** Methane recovery from natural gas hydrate in porous sediment using pressurized liquid CO<sub>2</sub> // Energy Convers. Management. 2013. V. 67. P. 257–264.
6. **Ota M., Morohashi K., Abe Y., et al.** Replacement of CH<sub>4</sub> in the hydrate by use of liquid CO<sub>2</sub> // Energy Convers. Management. 2005. V. 46. P. 1680–1691.
7. **Ohgaki K., Takano K., Sangawa H., et al.** Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates phase equilibria for CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixed hydrate system // J. Chem. Engng Japan. 1996. V. 29. P. 478–483.
8. **Hirohama S., Shimoyama Y., Wakabayashi A., et al.** Conversion of CH<sub>4</sub> hydrate to CO<sub>2</sub> hydrate in liquid CO<sub>2</sub> // J. Chem. Engng Japan. 1996. V. 29. P. 1014–1020.
9. **Шагапов В. Ш., Хасанов М. К., Мусакаев Н. Г.** Образование газогидрата в пористом резервуаре, частично насыщенном водой, при инъекции холодного газа // ПМТФ. 2008. Т. 49, № 3. С. 137–150.
10. **Хасанов М. К.** Исследование режимов образования газогидратов в пористой среде, частично насыщенной льдом // Теплофизика и аэромеханика. 2015. Т. 22, № 2. С. 255–266.
11. **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. Heat Mass Transfer. 2015. V. 84. P. 1030–1039.
12. **Цыпкин Г. Г.** Образование гидрата углекислого газа при его инъекции в истощенное месторождение углеводородов // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2014. № 6. С. 101–108.
13. **Истомин В. А.** Газовые гидраты в природных условиях / В. А. Истомин, В. С. Якушев. М.: Недра, 1992.
14. **Бык С. Ш.** Газовые гидраты / С. Ш. Бык, Ю. Ф. Макогон, В. И. Фомина. М.: Химия, 1980.
15. **Баренблатт Г. И.** Движение жидкостей и газов в природных пластах / Г. И. Баренблатт, В. М. Ентов, В. М. Рыжик. М.: Недра, 1982.
16. **Нигматулин Р. И.** Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987.
17. **Басниев К. С.** Подземная гидромеханика / К. С. Басниев, И. Н. Кочина, В. М. Максимов. М.: Недра, 1993.

*Поступила в редакцию 6/IV 2015 г.,  
в окончательном варианте — 21/X 2015 г.*