

# К теории инъекции жидкого диоксида углерода в пласт, насыщенный системой «газогидрат метана–метан» в режиме образования промежуточной талой зоны<sup>1</sup>

Шагапов В.Ш.\*\*\*, Хасанов М.К.\*\*\*, Байрамгулова Р.С.\*\*\*\*

\*Институт механики и машиностроения КазНЦ РАН, Казань

\*\*Институт механики им. Р.Р. Мавлютова УНЦ РАН, Уфа

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

\*\*\*\*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

Предложена схема и соответствующая теоретическая модель процесса замещения метана диоксидом углерода при его нагнетании в газогидратный пласт. Построено плоскоодномерное автомодельное решение, соответствующее инъекции диоксида углерода в полубесконечный пласт через плоскую границу. Установлено, что такое решение в общем случае может содержать три характерные зоны. Дальняя зона, где происходит фильтрация метана в частично насыщенном гидратом метана пористой среде при отсутствии фазовых переходов; промежуточная зона, где из-за нагрева вследствие инъекции теплой двуокиси углерода может образовываться талая зона из продуктов разложения гидрата метана (воды и метана); ближняя зона, где происходит фильтрация жидкого диоксида углерода в пласте, частично насыщенном гидратом диоксида углерода. Проведен анализ влияния параметров пласта, его исходного состояния (температуры, давления и гидратонасыщенности) и параметров нагнетаемого диоксида углерода на всевозможные режимы фильтрации.

**Ключевые слова:** гидрат, пористая среда, фильтрация, процесс замещения, инъекции диоксида углерода

## 1. Введение

В последнее время в научной литературе широко обсуждается новая идея добычи природного газа (метана) посредством инъекции диоксида углерода в пласт с целью замещения молекул метана из состава газогидрата молекулами диоксида углерода. Практическая реализация такого метода разрешила бы две очень важные и принципиальные проблемы: во-первых, добыча природного газа из газогидратного месторождения, запас которого к настоящему времени практически исчерпаем; во-вторых, сокращение выбрасываемого в атмосферу

диоксида углерода, обладающего сильным парниковым действием, способным привести к большим природным катаклизмам. Газогидраты в природе являются метастабильными соединениями (температура и давление должны удовлетворять некоторым критическим условиям, в частности, давление — достаточно высокое, а температура — низкая). Причем термобарические условия стабильности гидрата диоксида углерода значительно шире, чем для гидрата метана [1]. Гидратный пласт диоксида углерода значительно стабильнее гидратного пласта метана [2, 3].

Экспериментальные работы по изучению замещения метана диоксидом углерода в газогидрате метана описаны, например, в работах [2, 3]. В данных экспериментальных работах исследования проводились в образцах небольшого размера и, как правило, в условиях термо- и баростатирования.

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-01-00635).

Поэтому в этих исследованиях вследствие малых размеров образцов и поддержания постоянных термобарических условий, процесс замещения лимитируется кинетикой процесса замещения. В случае же протяженных природных пластов при непрерывном нагнетании диоксида углерода в пласт процесс замещения метана диоксидом углерода в газогидрате будет лимитироваться не столько кинетикой процесса, сколько массопереносом в самой пористой среде. Следовательно, отмеченные исследования не дают полной картины процессов, имеющих место в природных пластах. Соответственно, это значительно затрудняет сопоставление экспериментальных данных с возможными результатами математического моделирования рассматриваемых процессов для протяженных пластов.

Математические модели образования газогидратов в протяженных пористых средах при инъекции газа сформулированы, в частности, в работах авторов [4–6], в которых изучается процесс закачки газа в пласт, изначально насыщенный тем же газом. Теоретическая модель нагнетания диоксида углерода в пласт, содержащий метан и воду в свободном состоянии, представлена в [7].

Из-за нагрева пористой среды вследствие инъекции теплой двуокиси углерода к процессу замещения возможно подключение процесса диссоциации газогидрата метана с появлением в порах воды, что с одной стороны интенсифицирует процесс выделения метана, а с другой может привести к снижению механической прочности породы.

## 2. Основные уравнения

Пусть горизонтальный пористый пласт с непроницаемыми кровлей и подошвой в исходном состоянии насыщен газогидратом метана с исходной насыщенностью  $S_{hm}$  и метаном, давление  $p_0$  и температура  $T_0$  которых соответствуют термодинамическим условиям существования гетерогенной смеси метана и его газогидрата. Положим через границу ( $x = 0$ ) галереей скважин закачивается жидкий диоксид углерода. Условия существования газогидратов (диоксида углерода и метана) показаны на фазовой диаграмме (рис. 1) [8]. На данной диаграмме кривые  $glh$  определяют трехфазные равновесия «газ–вода–гидрат», а кривая  $lg$  — двухфазные равновесия «жидкость–пар».

Будем полагать, что полубесконечная область течения ( $0 < x < \infty$ ) состоит из трех зон. В ближней зоне ( $0 < x < x_{(n)}$ ) фильтруется диоксид углерода в пласт, частично насыщенный гидратом диоксида углерода. Параметры (плотность диоксида углерода и его гидрата, фазовые насыщенности в этой зоне) обозначим как  $\rho_d$ ,  $S_d$  и  $\rho_{hd}$ ,  $S_{hd}$ . Во вто-

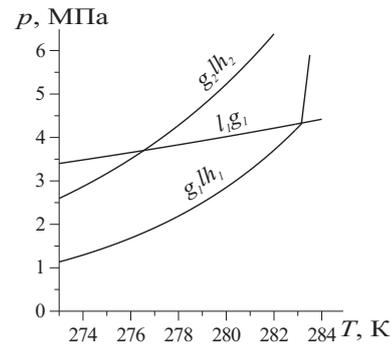


Рис. 1. Фазовые диаграммы систем «CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O» и «CH<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O»

рой промежуточной зоне ( $x_{(n)} < x < x_{(d)}$ ) течет метан через пористую среду, частично насыщенную водой, имеющую плотность  $\rho_w$  и насыщенность  $S_w$ . В дальней зоне ( $x_{(n)} < x < \infty$ ) газ метан течет в пористой среде, частично насыщенной гидратом метана. Плотности и насыщенности фаз в этой зоне обозначим соответственно  $\rho_m$ ,  $S_m$  и  $\rho_{hm}$ ,  $S_{hm}$ . Начальные значения давления и температуры пласта в рассматриваемой задаче лежат над кривой  $g_2lh_2$  (в области существования смеси метана и его гидрата). Значения температуры и давления на кривой трехфазного равновесия «газ–вода–гидрат» хорошо описываются уравнениями [9]:

$$T = T_0 + T_* \ln \left( \frac{p}{p_{S0}} \right),$$

где  $p_{S0}$  — равновесное давление при температуре  $T_0$ ;  $T_*$  — эмпирический параметр, зависящий от вида газогидрата.

Течение в пористой среде будем считать ламинарным. Вследствие больших значений вязкости диоксида углерода по сравнению с вязкостью метана будем предполагать устойчивость фронта вытеснения метана диоксидом углерода. Подвижностью воды в промежуточной зоне из-за сильного различия коэффициентов динамической вязкости воды и метана также можно пренебречь (вязкость воды более чем на два порядка выше вязкости метана).

Кроме этого, гидравлическое сопротивление пористой среды в зонах фильтрации метана (вторая и третья) значительно ниже, чем в зоне фильтрации диоксида углерода (также из-за различия коэффициентов динамической вязкости). Все это позволяет предположить, что во второй и третьей зонах давление постоянное и равно  $p_0$ , а скорость однородна по координате.

Для описания процессов тепломассопереноса при закачке диоксида углерода в пористый пласт примем следующие допущения: процесс однотемпературный, т.е. температура пористой среды и насы-

щающего вещества совпадают, гидраты диоксида углерода и метана являются двухкомпонентными системами с массовыми концентрациями метана и диоксида углерода соответственно  $G_m$  и  $G_d$ . Кроме того, скелет пористой среды, газогидрат, диоксид углерода, вода несжимаемы. Пористость постоянна, метан является калорически совершенным газом. Системы основных уравнений, описывающие процессы фильтрации и теплопереноса в пористой среде и представляющие собой законы сохранения масс и энергии, закон Дарси и уравнения состояния для плоскоодномерного течения при отмеченных допущениях в каждой из областей имеют вид [4–7]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_i m S_i) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_i m S_i v_i) &= 0 \quad (i = m, d), \\ \rho c \frac{\partial T_i}{\partial t} + \rho_i c_i m S_i v_i \frac{\partial T_i}{\partial x} &= \lambda \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2}, \\ m S_i v_i &= -\frac{k_i}{\mu_i} \frac{\partial p_i}{\partial x}, \\ \rho_d = \text{const} \quad \rho_m &= \frac{p_m}{R_g T_m}, \end{aligned} \quad (1)$$

где нижние индексы  $i = d$  и  $m$  относятся к параметрам диоксида углерода и метана соответственно в ближней ( $0 < x < x_{(n)}$ ) и дальней ( $x_{(d)} < x < \infty$ ) зонах;  $m$  — пористость;  $\rho_i$ ,  $v_i$ ,  $k_i$ ,  $c_i$  и  $\mu_i$  ( $i = m, d$ ) — соответственно истинные плотность, скорость, проницаемость, удельная теплоемкость и динамическая вязкость  $i$ -ой фазы;  $p$  — давление;  $T$  — температура;  $S_i$  ( $i = m, d$ ) — насыщенность пор  $i$ -ой фазы;  $R_g$  — газовая постоянная метана;  $\rho c$  и  $\lambda$  — удельная объемная теплоемкость и коэффициент теплопроводности системы. Т.к. основной вклад в значения  $\rho c$  и  $\lambda$  вносят соответствующие параметры скелета пористой среды, то будем считать их постоянными величинами. Зависимость коэффициента фазовой проницаемости  $k_i$  от насыщенности  $S_i$  и абсолютной проницаемости  $k_0$  зададим на основе формулы Козени [10]:

$$k_i = k_0 S_i^3 \quad (i = d, m).$$

В промежуточной ( $x_{(n)} < x < x_{(d)}$ ) зоне будем полагать, что помимо твердого скелета присутствуют две фазы — продукты разложения гидрата метана (вода и метан). Поскольку гидрат метана и вода неподвижны и несжимаемы, то насыщенность воды и метана будет в этой зоне удовлетворять условиям

$$\rho_w S_w = \rho_{hm} S_{hm}(1 - G_m) \quad \text{и} \quad \tilde{S}_m = 1 - S_w.$$

Здесь и в дальнейшем водонасыщенность и метанонасыщенность будем обозначать символами  $S_w$  и  $\tilde{S}_m$ , при этом  $S_w + \tilde{S}_m = 1$ .

Отсюда получим:

$$\begin{aligned} S_w &= \frac{\rho_{hm}}{\rho_w} S_{hm}(1 - G_m), \\ \tilde{S}_m &= 1 - \frac{\rho_{hm}}{\rho_w} S_{hm}(1 - G_m). \end{aligned}$$

Температуру и давление в этой зоне будем считать постоянными и соответственно равными  $T = T_s = T_s(p_0)$ ,  $p = p_0$ .

### 3. Однофронтное решение

Рассмотрим сначала однофронтное решение ( $x_{(n)} = x_{(d)}$ ).

На границе между зонами выполняются соотношения, следующие из условий сохранения баланса массы [11] на фронтальной границе ( $x = x_{(n)}$ ):

$$\begin{aligned} m \rho_d S_d (v_d - \dot{x}_{(n)}) &= m \rho_{hd} S_{hd} G_d \dot{x}_{(n)}, \\ m \rho_m S_m (v_m - \dot{x}_{(n)}) &= m \rho_{hm} S_{hm} G_m \dot{x}_{(n)}, \\ m \rho_{hd} S_{hd} (1 - G_d) \dot{x}_{(n)} &= m \rho_{hm} S_{hm} (1 - G_m) \dot{x}_{(n)}, \\ S_d + S_{hd} &= S_m + S_{hm} = 1. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $\dot{x}_{(n)}$  — скорость фронтальной границы между зонами.

Запишем также уравнения баланса тепла на этой границе при ( $x = x_{(n)}$ ):

$$\lambda \frac{\partial T_d}{\partial x} - \lambda \frac{\partial T_m}{\partial x} = m(\rho_{hd} S_{hd} \ell_d - \rho_{hm} S_{hm} \ell_m) \dot{x}_{(n)}. \quad (3)$$

Здесь  $\ell_i$ , ( $i = d, m$ ) — удельная теплота разложения гидратов диоксида углерода и метана, соотнесенные на единицу массы гидратов.

Пусть диоксид углерода нагнетается через границу ( $x = 0$ ) при температуре и давлении  $T_e$  и  $p_e$ . Будем искать автомодельное решение. Введем безразмерную автомодельную переменную как:

$$\xi = \frac{x}{\sqrt{\aleph^{(T)} t}}, \quad \xi_{(n)} = \frac{x_{(n)}}{\sqrt{\aleph^{(T)} t}} \quad \left( \aleph^{(T)} = \frac{\lambda}{\rho c} \right),$$

где  $\aleph^{(T)}$  — коэффициент температуропроводности;  $\xi_{(n)}$  — автомодельная координата фронтальной границы.

Из уравнений (2) следует:

$$\begin{aligned} S_d v_d &= \left( S_d + \frac{\rho_{hd} S_{hd} G_d}{\rho_d} \right) \dot{x}_{(n)}, \\ S_m v_m &= \left( S_m + \frac{\rho_{hm} S_{hm} G_m}{\rho_m} \right) \dot{x}_{(n)}, \\ S_{hd} &= S_{hm} \frac{\rho_{hm}}{\rho_{hd}} \frac{1 - G_m}{1 - G_d} \end{aligned} \quad (4)$$

или

$$S_{hd} = \sqrt{\frac{\rho_{hm}}{\rho_{hd}} \frac{1 - G_m}{1 - G_d}}, \quad \text{где} \quad v = S_{hm}.$$

Преобразуем уравнение неразрывности с учетом выше принятых допущений  $\rho_m$ ,  $S_m$ ,  $\rho_{hm}$ ,  $S_{hm}$ ,  $m = \text{const}$ .

Как уже отмечено, динамическая вязкость метана более чем на один порядок ниже, чем динамическая вязкость диоксида углерода ( $\mu_d \gg \mu_m$ ), поэтому гидравлическим сопротивлением в зоне фильтрации метана будем пренебрегать, полагая  $p = p_0$ , ( $x_{(n)} < x < \infty$ ). Поскольку в рассматриваемых процессах изменение температуры незначительно (порядка нескольких градусов), то переменностью плотности метана также будем пренебрегать, т.е. в дальнейшем примем ( $\rho_m = \frac{p_0}{R_g T} \approx \frac{p}{R_g T_0} = \rho_{m0}$ ). Тогда из уравнения неразрывности (1) для диоксида углерода с учетом закона Дарси получим

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0 \quad (0 < x < x_{(n)}). \quad (5)$$

Из уравнения неразрывности для метана, с учетом вышеперечисленных допущений, следует

$$\frac{\partial(mS_m v_m)}{\partial x} = 0 \quad (x_{(n)} < x < \infty)$$

или

$$mS_m v_m = f(t) \quad (x_{(n)} < x < \infty),$$

т.е. скорость фильтрации метана во второй зоне однородна.

Уравнения неразрывности (5) диоксида углерода с учетом закона Дарси и несжимаемости фаз в автомоделных переменных запишется в виде:

$$\frac{d^2 p}{d\xi^2} = 0 \quad (0 < \xi < \xi_{(n)}). \quad (6)$$

С учетом граничных условий  $p = p_e$ , ( $\xi = 0$ ) и  $p = p_0$ , ( $\xi = \xi_{(n)}$ ) решение уравнения (6) имеет вид:

$$p = p_e + \frac{(p_0 - p_e)\xi}{\xi_{(n)}} \quad (0 < \xi < \xi_{(n)}). \quad (7)$$

Уравнения энергии из (1) для первой зоны ( $i = d$ ) с учетом закона Дарси и решения (7) можно привести к виду:

$$\left(-\frac{\xi}{2} + \frac{Pe_d}{\xi_{(n)}}\right) \frac{dT_d}{d\xi} = \frac{d^2 T_d}{d\xi^2} \quad (0 < \xi < \xi_{(n)}),$$

где

$$Pe_d = \frac{\rho_d c_d}{\rho c} \cdot \frac{k_d (p_e - p_0)}{\mu_d \aleph^{(T)}}, \quad \aleph^{(T)} = \frac{\lambda}{\rho c}.$$

Решение этого уравнения при граничных условиях  $T_d = T_e$  ( $\xi = 0$ ) и  $T_d = T_{(n)}$  ( $\xi = \xi_{(n)}$ ) имеет вид:

$$T_d = (T_{(n)} - T_e) \cdot \frac{\int_0^{\xi_{(n)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} + Pe_d \frac{\xi}{\xi_{(n)}}\right) d\xi}{\int_0^{\xi_{(n)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} + Pe_d \frac{\xi}{\xi_{(n)}}\right) d\xi} + T_e. \quad (8)$$

На основе второго выражения из (4) имеем

$$S_m v_m = \left(\frac{S_m \rho_m + S_{hm} \rho_{hm} G_m}{\rho_m}\right) \frac{\xi_{(n)}}{2} \sqrt{\frac{\aleph^{(T)}}{t}}. \quad (9)$$

С учетом (9) уравнение теплопроводности в дальней зоне ( $x_{(n)} < x < \infty$ ) примет вид:

$$\left(-\frac{\xi}{2} + \frac{m c_m (S_m \rho_m + S_{hm} \rho_{hm} G_m)}{2 \rho c} \xi_{(n)}\right) \frac{dT_m}{d\xi} = \frac{d^2 T_m}{d\xi^2}$$

при ( $\xi_{(n)} < \xi < \infty$ ).

Отсюда при граничных условиях  $T_m = T_{(n)}$  ( $\xi = \xi_{(n)}$ ) и  $T_m = T_0$  ( $\xi = \infty$ ) получим решение

$$T_m = (T_0 - T_{(n)}) \frac{\int_{\xi_{(n)}}^{\xi} F(\xi) d\xi}{\int_{\xi_{(n)}}^{\infty} F(\xi) d\xi} + T_{(n)} \quad (10)$$

$$(\xi_{(n)} < \xi < \infty),$$

где

$$F(\xi) = \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} + \frac{m c_m \xi_{(n)} (S_m \rho_m + S_{hm} \rho_{hm} G_m)}{2 \rho c} \xi\right).$$

Подставляя (8) и (10) в условие баланса тепла (3), получим:

$$(T_{(n)} - T_e) \frac{\exp\left(-\frac{\xi_{(n)}^2}{4} + Pe_d\right)}{\int_0^{\xi_{(n)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} + Pe_d \frac{\xi}{\xi_{(n)}}\right) d\xi} - (T_0 - T_{(n)}) \frac{F(\xi_{(n)})}{\int_{\xi_{(n)}}^{\infty} F(\xi) d\xi} = \frac{\xi_{(n)} m}{2 \rho c} (\rho_{hd} S_{hd} \ell_d - \rho_{hm} S_{hm} \ell_m). \quad (11)$$

В это уравнение входят две неизвестные величины  $T_{(n)}$  и  $\xi_{(n)}$ . Еще одно уравнение можно получить на основе первого уравнения из (2), которое можно записать как

$$\rho_d S_d v_d = (\rho_{hd} S_{hd} G_d + \rho_d S_d) \dot{x}_{(n)}.$$

Используя закон Дарси и решение (7), получим

$$\frac{2k_d}{m\mu_d} \frac{p_e - p_0}{\xi_{(n)}^2} = \frac{(\rho_{hd}S_{hd}G_d + \rho_d S_d)}{\rho_d} \aleph^{(T)}. \quad (12)$$

В это уравнение входит только одна неизвестная величина, а именно безразмерная автомоделльная координата  $\xi_{(n)}$  фронтальной границы.

Подставляя ее значение из (12) в (11), получим уравнение для  $T_{(n)}$ .

Если полученное значение  $T_{(n)}$  не превышает значения равновесного давления, соответствующего исходной температуре пласта  $p_0$  ( $(T_{(n)} \leq T_s(p_0))$ ), то полученное решение для зоны фильтрации метана ( $x_{(n)} < x < \infty$ ) будет соответствовать термодинамически устойчивому режиму течения. В противном случае ( $T_{(n)} > T_s(p_0)$ ) необходимо построить решение, содержащее промежуточную вторую зону.

#### 4. Режим замещения с переходной талой зоной

Если для решения, полученного в рамках схемы с одной фронтальной границей, как уже было отмечено, будет иметь место ( $T_{(n)} > T_s(P_0)$ ), то такой режим вытеснения метана диоксидом углерода термодинамически неустойчивый, поскольку в зоне, где ( $T > T_s(P_0)$ ), гидрат метана перегрет. В этом случае для получения физически непротиворечивого решения введем промежуточную вторую зону, где газ, вода и гидрат метана удовлетворяют условию термодинамического равновесия. Будем считать, что в данной промежуточной зоне ( $x_{(n)} < x < x_{(d)}$ ) находятся продукты полного разложения гидрата метана (вода и метан). На ближней фронтальной границе ( $x = x_{(n)}$ ) из-за контакта диоксида углерода и воды, которая неподвижна в пористой среде, происходит образование гидрата диоксида углерода с выделением тепла, а на дальней границе ( $x = x_{(d)}$ ) происходит разложение гидрата метана на воду и метан с потреблением тепла. Тогда условие теплового баланса в промежуточной зоне может быть записано в виде:

$$\lambda \left( \frac{\partial T_d}{\partial x} \right)_{x_{(n)}} - \lambda \left( \frac{\partial T_m}{\partial x} \right)_{x_{(d)}} = m\rho_w S_w \left( \frac{\ell_d}{1 - G_d} \dot{x}_{(n)} - \frac{\ell_m}{1 - G_m} \dot{x}_{(d)} \right). \quad (13)$$

Здесь отметим, что  $\frac{\ell_i}{1 - G_i}$  ( $i = d, m$ ) соответствуют удельной теплоте фазовых переходов, отнесенной к единице массы воды.

Условия баланса массы на ближней ( $x = x_{(n)}$ ) границе (фронтальная граница между ближней и

промежуточной зонами) запишутся:

$$\begin{aligned} m\rho_d S_d (v_d - \dot{x}_{(n)}) &= m\rho_{hd} S_{hd} G_d \dot{x}_{(n)}, \\ m\tilde{\rho}_m \tilde{S}_m (\tilde{v}_m - \dot{x}_{(n)}) &= 0, \\ m\rho_{hd} S_{hd} (1 - G_d) \dot{x}_{(n)} &= m\rho_w S_w G_d \dot{x}_{(n)}, \\ \tilde{S}_m + S_w &= 1. \end{aligned} \quad (14)$$

Аналогично запишется условие баланса массы на дальней границе ( $x = x_{(d)}$ ):

$$\begin{aligned} m\tilde{\rho}_m \tilde{S}_m (\tilde{v}_m - \dot{x}_{(d)}) + m\rho_{hm} S_{hm} G_m \dot{x}_{(d)} &= \\ = m\rho_m S_m (v_m - \dot{x}_{(d)}), & \quad (15) \\ m\rho_w \tilde{S}_w \dot{x}_{(d)} = m\rho_{hm} S_{hm} (1 - G_m) \dot{x}_{(d)}. & \end{aligned}$$

Из второго условия (14) следует  $\tilde{v}_m = x_{(n)}$

Тогда из первого уравнения (15) с учетом  $\tilde{\rho}_m = \rho_m$  получим

$$\begin{aligned} S_m v_m &= \tilde{S}_m (\dot{x}_{(n)} - \dot{x}_{(d)}) + \\ + S_m \dot{x}_{(d)} + \frac{\rho_{hm}}{\rho_m} S_{hm} G_m \dot{x}_{(d)}. & \quad (16) \end{aligned}$$

Из второго уравнения (15) следует

$$\tilde{S}_w = \frac{\rho_{hm}}{\rho_w} S_{hm} (1 - G_m), \quad \text{где } \tilde{S}_m = 1 - S_w.$$

Подставляя законы движения координат  $x_{(n)}$  и  $x_{(d)}$  для автомоделльного решения

$$x_{(j)} = \xi_{(j)} \sqrt{\aleph^{(T)}} t, \quad j = n, d,$$

из (16) получим

$$S_m v_m = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\aleph^{(T)}}{t}} C(\xi_{(d)}, \xi_{(n)}), \quad (17)$$

где ввели обозначение

$$C(\xi_{(d)}, \xi_{(n)}) = \left( S_m - \tilde{S}_m + \frac{\rho_{hm}}{\rho_m} S_{hm} G_m \right) \xi_{(d)} + \tilde{S}_m \xi_{(n)}.$$

Подставляя (17) в уравнение закона сохранения энергии (1) при ( $i = m$ ) для дальней зоны ( $x_{(d)} < x < \infty$ ) получим

$$\left( -\frac{\xi}{2} + \frac{m}{2} \frac{c_m \rho_m}{c\rho} C(\xi_{(d)}, \xi_{(n)}) \right) \frac{dT_m}{d\xi} = \frac{d^2 T_m}{d\xi^2}. \quad (18)$$

Обозначим

$$\frac{m}{2} \frac{c_m \rho_m}{c\rho} C(\xi_{(d)}, \xi_{(n)}) = \text{Pe}_{(nd)}.$$

Решение уравнения (18), удовлетворяющее граничным условиям ( $T = T_s(P_0)$ ) ( $\xi = \xi(d)$ ) и ( $T = T_0$ ) ( $\xi \rightarrow \infty$ ) будет иметь вид:

$$T_m = T_s(P_0) + (T_0 - T_s(P_0)) \times \frac{\int_{\xi(d)}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} + \frac{m}{2} \frac{c_m \rho_m}{c_p} C(\xi(d), \xi(n)) \xi\right) d\xi}{\int_{\xi(d)}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} + \frac{m}{2} \frac{c_m \rho_m}{c_p} C(\xi(d), \xi(n)) \xi\right) d\xi} \quad (19)$$

Подставив (8) и (19) в (13), полагая при этом ( $T(n) = T_s(P_0)$ ), получим следующее трансцендентное уравнение

$$(T_s(P_0) - T_e) \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\xi_n^2}{4} + Pe_d\right)}{\int_0^{\xi_n} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} + Pe_d \frac{\xi}{\xi(n)}\right) d\xi} + (T_s(P_0) - T_0) \times \frac{\exp\left(-\frac{\xi(d)^2}{4} + \frac{m}{2} \frac{c_m \rho_m}{c_p} C(\xi(d), \xi(n)) \xi(d)\right)}{\int_{\xi(d)}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4} + \frac{m}{2} \frac{c_m \rho_m}{c_p} C(\xi(d), \xi(n)) \xi\right) d\xi} = \frac{m \rho_w S_w}{2 \rho c} \left( \frac{\ell_d}{1 - G_d} \xi(n) - \frac{\ell_m}{1 - G_m} \xi(d) \right).$$

Из этого уравнения определяется  $\xi(d)$ , поскольку  $\xi(n)$  однозначно определяется из (12).

### 5. Результаты расчетов

Для параметров, определяющих состояние и свойства системы, приняты следующие величины:  $p_0 = 3,5$  МПа,  $p_e = 4$  МПа,  $p_{s0} = 2,87$  МПа,  $T_0 = 274$  К,  $G_d = 0,28$ ,  $G_m = 0,13$ ,  $\rho c = 2,5 \cdot 10^6$  Дж/(К·кг),  $\rho_d = 890$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_{hd} = 1100$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_{hm} = 900$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_w = 1000$  кг/м<sup>3</sup>,  $C_m = 1560$  Дж/(К·кг),  $C_d = 2600$  Дж/(К·кг),  $L_d = 3,54 \cdot 10^5$  Дж/кг,  $L_m = 4,5 \cdot 10^5$  Дж/кг,  $\mu_d = 10^{-4}$  Па·с,  $R_g = 520$  Дж/(К·кг),  $\lambda = 2$  Вт/(м·К).

На рис. 2 представлены поля температуры и давления (согласно однофронтovому решению, полученному в разделе 3), иллюстрирующие влияние температуры  $T_e$  закачиваемого диоксида углерода (при гидратонасыщенности  $v = 0,2$ , пористости  $m = 0,2$  и абсолютной проницаемости  $k_0 = 10^{-14}$ ). Видно, что температура в дальней области (при  $\xi > \xi(n)$ ) ниже равновесной температуры  $T_s(p_0)$  для исходного значения давления, изображенной пунктирной горизонтальной линией на графике температурного поля. При этом распределение температур неравномерное. Вблизи фронта разложения ( $\xi = \xi(n)$ ) образуется температурная «яма» из-за эндотермичности процесса вытеснения метана диоксидом углерода из состава гидрата. Появление

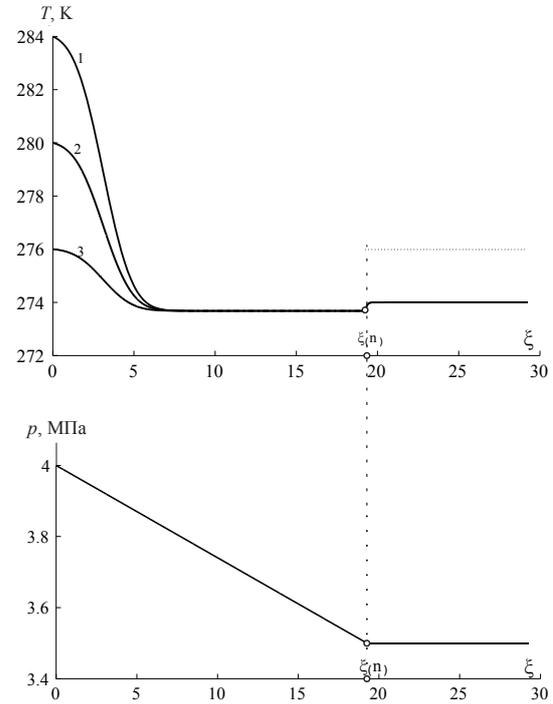


Рис. 2. Температурное поле и поле давления при различных значениях температуры  $T_e$  закачки диоксида углерода: 1 — при  $T_e = 284$  К; 2 — при  $T_e = 280$  К; 3 — при  $T_e = 276$  К

такой «ямы» показывает, что тепло на процесс такого вытеснения берется как от гидратного пласта перед фронтом, так и от закачиваемого диоксида углерода.

На рис. 3 показан характер распределения температуры в зависимости от исходной гидратонасыщенности пласта.

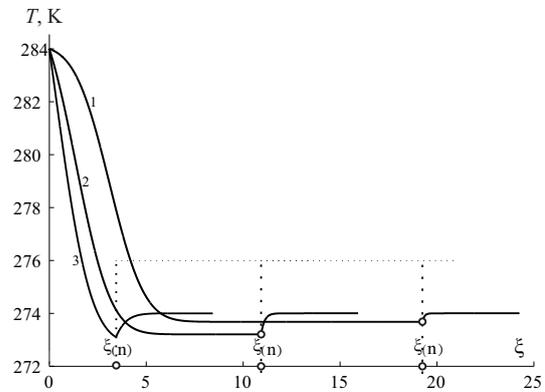


Рис. 3. Распределение температур при различных значениях гидратонасыщенности: 1 — при  $v = 0$ ; 2 — при  $v = 0,5$ ; 3 — при  $v = 0,8$

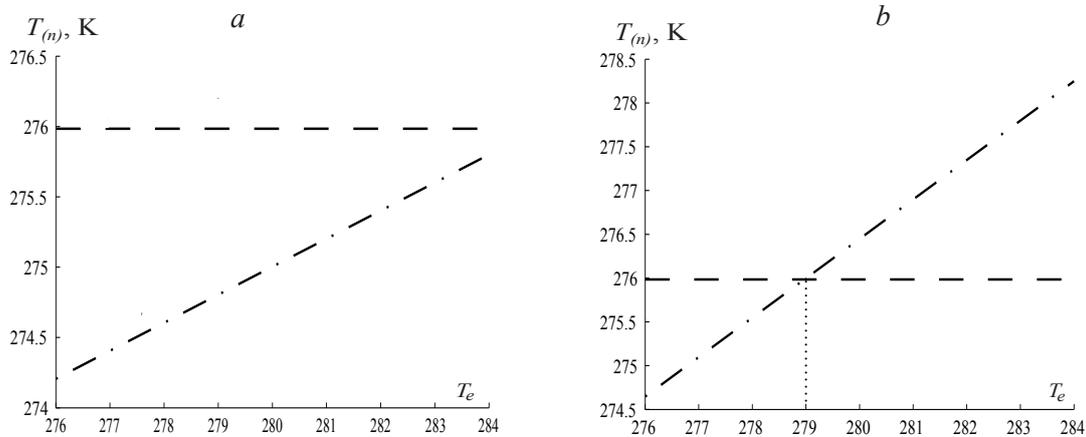


Рис. 4. Зависимость температуры  $T_{(n)}$  от температуры  $T_e$  закачиваемого диоксида углерода при низкой проницаемости пластов  $k_0 = 10^{-16}$

Графики зависимости построены при температуре закачки диоксида углерода  $T_e = 284$  К, пористости  $m = 0,2$  и абсолютной проницаемости  $k_0 = 10^{-14}$ . Линии 1, 2, 3 соответствуют следующим значениям исходной гидратонасыщенности:  $v = 0,2$ ;  $v = 0,5$  и  $v = 0,8$  (значения остальных параметров соответствуют перечисленным в начале данного пункта). Из рисунка следует, что с ростом исходной гидратонасыщенности глубина «ямы» растет, а протяженность «ямы» уменьшается.

Рис. 4 дает возможность проиллюстрировать зависимость температуры на фронтальной границе от температуры  $T_e$  закачиваемого диоксида углерода при низкой проницаемости пластов  $k_0 = 10^{-16}$ . График (a) построен при  $m = 0,2$ ,  $v = 0,2$ . Поскольку значения  $T_{(n)}$  ниже равновесной температуры  $T_s(p_0)$ , то при заданных начальных условиях режим замещения происходит без переходной талой зоны. График (b) построен при  $m = 0,2$ ,  $v = 0,5$ . В случае, когда температура нагнетаемого диоксида углерода достаточно низкая ( $T_e < 279$  К), графики физически непротиворечивые (значения  $T_{(n)}$  ниже равновесной температуры  $T_s(p_0)$ ). По мере роста температуры  $T_e$  ( $T_e \geq 279$  К) температура в зоне фильтрации метана выше равновесной линии фазового перехода и тем самым система газ+гидрат перегрета и эти решения нереализуемы. Горизонтальная пунктирная линия — равновесная температура диссоциации метаногидрата на воду и метан. Штрих-пунктирная линия показывает температуру  $T_{(n)}$  на границе фазового перехода  $\xi = \xi_{(n)}$ .

Такие же выводы можно сделать на основе рис. 5. Графики рис. 5 построены при условии  $k_0 = 10^{-16}$ ,  $m = 0,2$ ,  $v = 0,5$  (значения остальных параметров соответствуют перечисленным в начале данного пункта).

Итак, по мере роста температуры  $T_e$  ( $T_e \geq 279$  К) на промежуточном участке ( $\xi_{(n)} < \xi < \xi_{(d)}$ ), температура в зоне фильтрации метана выше равновесной линии фазового перехода. Поэтому в данном случае необходимо построить двухфронтное решение по формулам, представленным в разделе 4.

На рис. 6 представлены решения для случая, когда на ближней границе  $\xi = \xi_{(n)}$  происходит разложение метаногидрата на метан и воду, т.к. температура на этой границе превышает равновесную температуру  $T_s(p_0)$ . Графики (a), (b) соответствуют  $T_e = 280$  и  $T_e = 284$  К.

На рис. 7 показаны зависимости автоматических координат  $\xi_{(n)}$  и  $\xi_{(d)}$  фронтальных границ от температуры закачиваемого диоксида углерода при  $m = 0,2$ ;  $k_0 = 10^{-16}$ ;  $v = 0,5$ . С увеличением  $T_e$  разница между  $\xi_{(n)}$  и  $\xi_{(d)}$  увеличивается.

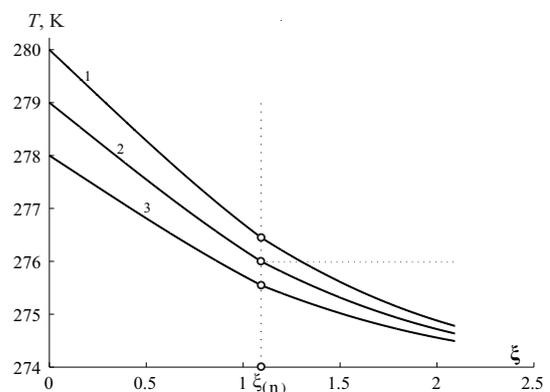


Рис. 5. Температурное поле при различных значениях температуры  $T_e$  закачки диоксида углерода: 1 — при  $T_e = 280$  К; 2 — при  $T_e = 279$  К; 3 — при  $T_e = 278$  К

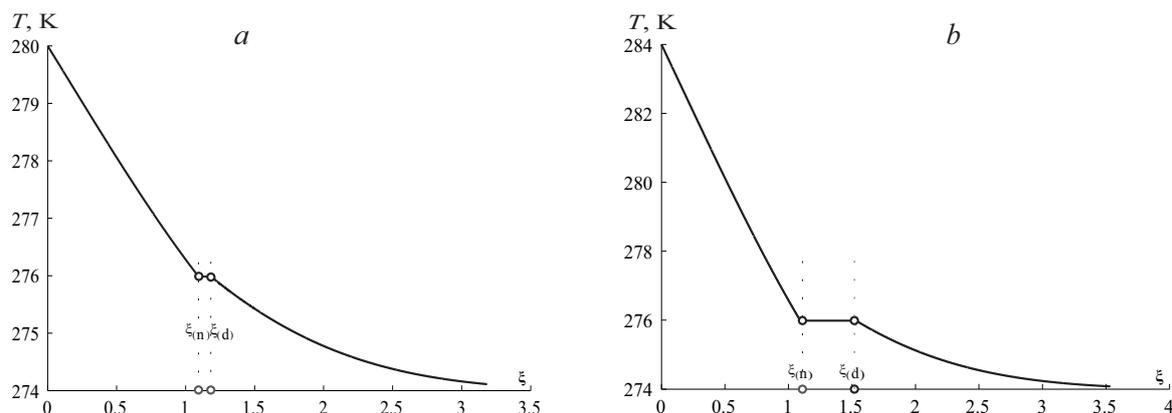


Рис. 6. Температурное поле при двухфронтном решении  $k_0 = 10^{-16}$ ;  $\nu = 0,5$ ;  $T_e = 280$  К(a);  $T_e = 284$  К(b)

## 6. Заключение

На основе численного анализа построено авто-модельное решение. Установлено, что при вытеснении метана из газогидратного пласта жидким диоксидом углерода могут реализовываться однофронтное и двухфронтное решения. При этом, согласно первому режиму, который реализуется для достаточно высокопроницаемых пластов ( $k_0 > 10^{-14}$  м<sup>2</sup>) и при низких температурах закачиваемого диоксида углерода, зона раздела между системами метан-гидрат и жидкий диоксид углерода+гидрат диоксида углерода представляет собой фронтальную границу. Кроме этого, в таких случаях в пласте реализуется немонотонное распределение температуры (образуется температурная «яма»). Это, в свою очередь, связано с эндотермичностью процесса замещения метана диоксидом углерода и следовательно, необходимое тепло при этом забирается из газогидратного пласта и зака-

чиваемого в пласт диоксида углерода. При втором режиме замещения метана образуется промежуточная зона из продуктов разложения гидрата метана (вода и метан). Этот режим реализуется при низкой проницаемости пластов ( $k_0 \leq 10^{-16}$  м<sup>2</sup>). Причем, с ростом температуры закачиваемого диоксида углерода протяженность промежуточной зоны растет.

## Список литературы

- [1] Алтуний В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Издательство стандартов, 1975. 546 с.
- [2] Espinoza D.N., Santamarina J.C. P-wave Monitoring of Hydrate-Bearing Sand during CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> Replacement // Int. J. of Greenhouse Gas Control. 2011. V. 5. Pp. 1032-1038.
- [3] Воронов В.П., Городецкий Е.Е., Григорьев Б.А., Муратов А.Р. Экспериментальное исследование процесса замещения метана в газовом гидрате диоксидом углерода // Вести газовой науки. 2011. № 2(7). С. 235–248.
- [4] Шагапов В.Ш., Хасанов М.К., Гималтдинов И.К., Столповский М.В. Особенности разложения газовых гидратов в пористых средах при нагнетании теплого газа // Теплофизика и аэромеханика. 2013. Т. 20, № 3. С. 347–354.
- [5] 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.
- [6] Shagapov V.Sh., Musakaev N.G., Khasanov M.K. Formation of gas hydrates in a porous medium during an injection of cold gas // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2015. Vol. 84. Pp. 1030–1039.

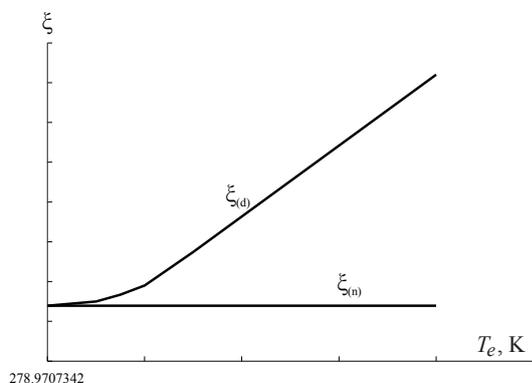


Рис. 7. Зависимость автомоделных координат от температуры  $T_e$  закачиваемого диоксида углерода

- [7] Цыпкин Г.Г. Математическая модель инъекции углекислого газа в пласт с образованием гидрата // Доклады Академии наук. 2014. Т. 458, № 4. С. 422–425.
- [8] Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.
- [9] Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
- [10] Баренблатт Г.И., Ентов В.М., Рыжик В.М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. М.: Недра, 1982. 211 с.
- [11] Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. В 2-х томах. М.: Наука, 1987.

## The theory of injection of liquid carbon dioxide in formation, saturated system “hydrate of methane–methane” in the mode of formation of the intermediate melt zone

Shagapov V.Sh.<sup>\*,\*\*</sup>, Khasanov M.K.<sup>\*\*\*</sup>, Bayramgulova R.S.<sup>\*\*\*\*</sup>

\* Mavlyutov Institute of Mechanics, Ufa

\*\* Institute of Mechanics and Engineering, Kazan

\*\*\* Bashkir State University Sterlitamak Branch, Sterlitamak

\*\*\*\* Ufa State Petroleum Technological University, Ufa

The scheme and the corresponding theoretical model of process of methane replacement by liquid carbon dioxide at his injection in a gas hydrate layer are offered. The flat one-dimensional automodel solution corresponding to injection of carbon dioxide in semi-infinite layer through flat border is constructed. It is fixed that such solution can contain three characteristic zones in general case: the far zone, where there is a methane filtration in the porous medium which is partially saturated by methane hydrate in the absence of phase transitions; the melted zone of products of decomposition of methane hydrate (water and methane) can be formed in the intermediate zone (this zone is formed because of heating owing to injection of warm carbon dioxide); the near zone where there is a filtration of liquid carbon dioxide in the layer which is partially saturated by hydrate of carbon dioxide. The analysis of influence of parameters of layer, his initial state (temperature, pressure and hydrate saturation) and the parameters of the injected dioxide of carbon on the various modes of filtration is conducted.

**Keywords:** hydrate, porous medium, filtration, the process of replacement, the injection of carbon dioxide

