

Математическая модель процесса захоронения углекислого газа в гидратонасыщенном пласте¹

Мусакаев Н.Г.^{*,**}, Хасанов М.К.^{***}

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

** Тюменский государственный университет, Тюмень

*** Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, Стерлитамак

Проведено математическое моделирование процесса нагнетания углекислого газа в пласт, заполненный в исходном состоянии метаном и его гидратом. На основе методов механики многофазных систем приведена система уравнений, описывающая для данного случая процессы тепло- и массопереноса в пористой среде. Представлена оценка условий, при которых можно пренебречь кинетическим механизмом формирования газового гидрата и диффузионным перемешиванием углекислого газа и метана.

Ключевые слова: газовый гидрат, углекислый газ, метан, пористая среда, диссоциация

1. Введение

В настоящее время при эксплуатации большого числа промышленных установок и транспортных средств происходит выброс диоксида углерода в значительных объемах. Это обстоятельство может способствовать катастрофическим изменениям климата, что на сегодняшний день является одной из наиболее глобальных экологических проблем. Рядом исследователей в качестве решения проблемы снижения концентрации углекислого газа в атмосфере предлагается захоронение CO_2 в подземных коллекторах [1, 2]. При этом закачка диоксида углерода в пласт, в исходном состоянии насыщенный гидратом метана, позволила бы заодно и добывать природный газ при достаточно низких энергетических затратах на извлечение этого углеводородного сырья [3–7]. Данный метод добычи метана основан на том, что гидрат CO_2 является более стабильным, чем гидрат CH_4 , поэтому двуокись углерода может замещать метан в его гидрате. Исследо-

вания показали, что при протекании процесса замещения CO_2 – CH_4 не высвобождается вода и данная реакция происходит в условиях стабильного существования гидрата метана [3, 5, 6].

При теоретическом изучении особенностей процесса захоронения углекислого газа в гидратонасыщенном пласте возникает необходимость в построении адекватной математической модели, т.к. любые технологические идеи должны быть подкреплены соответствующими расчетами. Математические модели формирования газовых гидратов в пористых средах при нагнетании газа сформулированы, в частности, в работах авторов [8–11], в которых изучается процесс закачки метана в пласт, в исходном состоянии содержащий тот же газ и его гидрат. Теоретическое моделирование процесса инжекции углекислого газа в пласт, насыщенный метаном и водой, представлено в статье [3].

2. Основные уравнения и допущения

Рассмотрим процесс образования гидрата CO_2 при закачке углекислого газа в пласт, содержащий в начальном состоянии (до начала процесса нагнетания двуокиси углерода) метан и его гидрат с насыщенностью $S_{h(2)0}$. На рис. 1 представлена фазовая диаграмма, на которой отражены условия существования гидратов диоксида угле-

¹Работа выполнена при финансовом содействии Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (код проекта НШ-6987.2016.1).

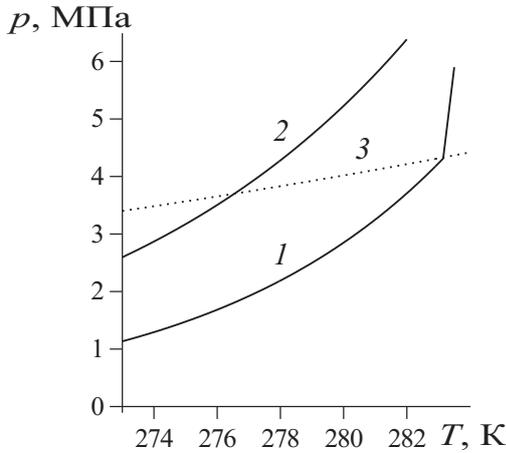


Рис. 1. Фазовая диаграмма для систем «CO₂–H₂O» и «CH₄–H₂O». Сплошные кривые 1 и 2 определяют линии трехфазного равновесия «углекислый газ–вода–гидрат CO₂» и «метан–вода–гидрат CH₄» соответственно; пунктирная кривая 3 — линию двухфазного равновесия «жидкость–пар» для диоксида углерода

рода и метана [12]. На этой диаграмме исходные значения давления и температуры пласта лежат над линией трехфазного равновесия «метан–вода–гидрат CH₄», т.е. в области существования смеси метана и его гидрата. Давление и температура закачиваемого диоксида углерода лежат выше кривой трехфазного равновесия «углекислый газ–вода–гидрат CO₂», но ниже линии двухфазного равновесия «жидкость–пар» для двуокиси углерода, т.е. в зоне существования CO₂ в газообразном состоянии.

Примем следующие допущения. Гидраты CO₂ и CH₄ являются двухкомпонентными системами с соответствующими массовыми концентрациями $G_{(1)}$ и $G_{(2)}$. Процесс однотемпературный, т.е. температуры пористой среды и насыщающего вещества совпадают. Скелет пористой среды и газовый гидрат несжимаемы и неподвижны, пористость m постоянна.

Система основных уравнений, описывающая процессы фильтрации и теплопереноса в пористой среде для данной задачи, включает в себя уравнения сохранения масс, линейный закон Дарси и уравнение сохранения энергии. С учетом принятых допущений данные уравнения можно записать в виде [10, 11, 13, 14]:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{g(i)} m S_{g(i)} + G_{(i)} \rho_{h(i)} m S_{h(i)}) + \operatorname{div} (\rho_{g(i)} m S_{g(i)} \vec{v}_{g(i)}) = 0, \quad (1)$$

$$m S_{g(i)} \vec{v}_{g(i)} = - \frac{k_{g(i)}}{\mu_{g(i)}} \operatorname{grad} p, \quad (2)$$

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + m c_{g(i)} S_{g(i)} \vec{v}_{g(i)} \rho_{g(i)} \operatorname{grad} T = \operatorname{div} (\lambda \operatorname{grad} T) + \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{h(i)} L_{h(i)} m S_{h(i)}) + m S_{g(i)} \rho_{g(i)} c_{g(i)} \left(\eta_{(i)} \frac{\partial p}{\partial t} - \vec{v}_{g(i)} \epsilon_{(i)} \operatorname{grad} p \right), \quad (3)$$

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

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

Здесь и далее нижние индексы sk , h и g относятся к параметрам скелета, гидрата и газа соответственно, нижние индексы в скобках 1 и 2 соответствуют CO₂ и CH₄; p — давление; T — температура; ρ_j , c_j и λ_j ($j = sk, h, g$) — истинная плотность, удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности j -й фазы; S_j ($j = g, h$) — насыщенность пор j -й фазой; \vec{v}_g , k_g и μ_g — скорость, проницаемость и динамическая вязкость газовой фазы; L_h — удельная теплота образования гидрата; ϵ — коэффициент Джоуля-Томсона (дифференциальный коэффициент дросселирования); η — коэффициент адиабатического охлаждения.

Поскольку основной вклад в значения удельной объемной теплоемкости ρc и коэффициента теплопроводности λ системы «пласт–насыщающее вещество» вносят соответствующие параметры скелета пористой среды, то данные величины можно считать постоянными.

В рассматриваемой задаче диапазон изменения давления и температуры сравнительно небольшой, поэтому в уравнении (3) можно пренебречь слабеющими, связанными с баротермическим эффектом [14, 15].

При рассмотрении задачи закачки газа в гидратосодержащий пласт можно не учитывать неравновесные процессы, определяемые диффузией газа через пленки газового гидрата. Оценим характерные времена релаксации диффузионной неравновесности в предположении, что кинетический механизм гидратообразования связан с диффузией.

Характерные времена релаксации диффузионной неравновесности можно оценить как:

$$t_r \approx d^2 / D_h,$$

где D_h — коэффициент диффузии газа в гидрате, d — характерные толщины пленки гидрата (равные примерно размерам пор).

Характерные размеры пор можно записать как:

$$d^2 \approx km,$$

k — коэффициент проницаемости пласта.

Тогда для оценки времени t_r получим:

$$t_r \approx km/D_h.$$

Характерные времена достижения фронта вытеснения правой границы пласта оценим следующим образом:

$$t_f \approx l^2/X,$$

где X и l — коэффициент пьезопроводности и длина пласта.

Коэффициент пьезопроводности пласта равен:

$$X = \frac{kp}{\mu m},$$

где μ — средняя вязкость газовой фазы.

Тогда для оценки времени t_f получим:

$$t_f \approx \frac{l^2 \mu m}{kp}.$$

Кинетикой процесса можно пренебречь, если $t_r \ll t_f$. Тогда:

$$\frac{km}{D_h} \ll \frac{l^2 \mu m}{kp} \Rightarrow k \ll \sqrt{\frac{l^2 \mu D_h}{p}}.$$

Положим, что пласт имеет достаточно большую протяженность, например, $l = 330$ м. Тогда для значений параметров $p = 10$ МПа, $\mu = 10^{-5}$ Па·с, $D_h = 10^{-13}$ м²/с имеем, что кинетикой можно пренебречь, если проницаемость пласта удовлетворяет условию

$$k \ll 10^{-10} \text{ м}^2.$$

Данное условие для большинства природных пластов выполняется. Поэтому характерное время кинетики процесса будет много меньше характерного времени процесса вытеснения (при указанной протяженности пласта). Тогда в протяженных природных пластах кинетикой процесса, связанной с диффузией в гидратных пленках на уровне отдельных пор, можно пренебречь.

При нагнетании углекислого газа в метангидратосодержащий пласт скорость массопереноса, обусловленная фильтрацией, значительно превышает интенсивность массопереноса, связанную с диффузией. Также стоит отметить, что для принятых в задаче диапазоне давлений и температур вязкость углекислого газа примерно в полтора раза превышает вязкость метана. В этой связи можно

считать устойчивым фронт вытеснения метана углекислым газом [3]. Оценим условия, при которых можно пренебречь диффузионным перемешиванием газов. Для этого, как уже было отмечено выше, скорость фильтрационного массопереноса должна в значительной мере превышать скорость диффузионного массопереноса.

Характерное расстояние, пройденное за некоторое время t частицами газа при фильтрации, можно оценить как:

$$x_m \approx \sqrt{Xt} = \sqrt{\frac{kpt}{\mu m}}.$$

Характерное расстояние, пройденное частицами газа за это же время t за счет молекулярной диффузии, оценим следующим образом:

$$x_D \approx \sqrt{D_g m t},$$

где D_g — коэффициент диффузии углекислого газа в метане.

Тогда диффузионным перемешиванием газов можно пренебречь, если:

$$\sqrt{D_g m t} \ll \sqrt{\frac{k p t}{\mu m}} \quad \text{или} \quad k \gg D_g m^2 \mu / p.$$

Для вышепринятых значений параметров, а также для $D_g = 10^{-5}$ м²/с, $m = 0,1$ получаем, что диффузионным перемешиванием газов можно пренебречь, если проницаемость пласта удовлетворяет условию

$$k \gg 10^{-19} \text{ м}^2.$$

Таким образом, предложенную схему процесса правомерно использовать в диапазоне изменения проницаемости:

$$10^{-19} \text{ м}^2 \ll k \ll 10^{-10} \text{ м}^2,$$

что соответствует проницаемости большинства природных пластов.

3. Постановка задачи

С учетом приведенных оценок можно предположить, что при закачке углекислого газа в пласт, содержащий в исходном состоянии метан и его гидрат, формируются две характерные области. В ближней области поры насыщены диоксидом углерода и его гидратом, а в дальней зоне — метаном и его гидратом. Т.е. замещение CO_2 – CH_4 в составе метангидрата полностью происходит на подвижной фронтальной поверхности, разделяющей эти две области (рис. 2).

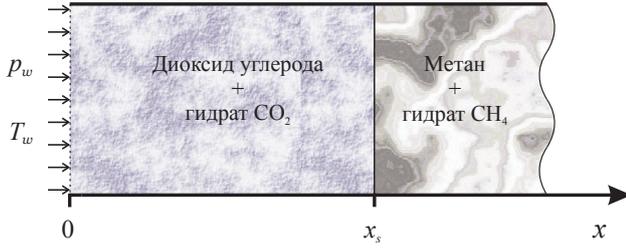


Рис. 2. Схема задачи нагнетания углекислого газа в пористый пласт, насыщенный в исходном состоянии метаном и его гидратом; x_s — координата границы фазовых переходов

Пусть пористый пласт постоянной толщины является строго горизонтальным и занимает полупространство $x > 0$. Положим, что кровля и подошва пласта непроницаемы. В этом случае можно положить, что при фильтрации флюида траектории всех частиц параллельны, а скорости фильтрации во всех точках любого поперечного сечения равны друг другу [14]. Тогда задачу можно рассматривать в плоскопараллельной постановке, а система уравнений (1)–(3) с учетом приведенных оценок перепишется в виде:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{g(i)} m S_{g(i)} + G_{(i)} \rho_{h(i)} m S_{h(i)}) + \\ & + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{g(i)} m S_{g(i)} v_{g(i)}) = 0, \quad (i = 1, 2), \\ & m S_{g(i)} v_{g(i)} = - \frac{k_{g(i)}}{\mu_{g(i)}} \frac{\partial p}{\partial x}, \\ & \rho c \frac{\partial T}{\partial t} + m c_{g(i)} S_{g(i)} v_{g(i)} \rho_{g(i)} \frac{\partial T}{\partial x} = \\ & = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Начальное и граничное условия запишем следующим образом:

$$\begin{aligned} t = 0, \quad x > 0: \quad T &= T_0, \quad p = p_0, \\ S_{h(2)} &= S_{h(2)0}, \quad S_{g(2)} = 1 - S_{h(2)0}, \\ t > 0, \quad x = 0: \quad T &= T_w, \quad p = p_w. \end{aligned}$$

Зависимость коэффициента фазовой проницаемости $k_{g(i)}$ от газонасыщенности $S_{g(i)}$ и абсолютной проницаемости пласта k можно задать на основе формулы Козени:

$$k_{g(i)} = k S_{g(i)}^3 \quad (i = 1, 2). \quad (5)$$

Для газовой фазы примем уравнение Клапейрона:

$$p = \rho_{g(i)} R_{g(i)} T \quad (i = 1, 2),$$

где $R_{g(i)} = R_{(i)}^0 z_{(i)}$ — газовая постоянная. Отклонение от совершенного газа можно учитывать с помощью коэффициентов сжимаемости $z_{(i)}$ ($i = 1, 2$), задавая их зависимости от давления и температуры. Проведенные оценки показывают, что изменения газовой постоянной $\Delta R_{g(i)}$ малы по сравнению с $R_{g(i)}$, поэтому положим, что $R_{g(i)} = \text{const}$.

На линии трехфазного равновесия «газ–вода–гидрат» значения температуры и давления связаны соотношением [16]:

$$p = p_{s0} \exp \left(\frac{T - T_0}{T_*} \right), \quad (6)$$

где p_{s0} — равновесное давление, соответствующее температуре T_0 ; T_* — эмпирический параметр, зависящий от вида газового гидрата.

С учетом приведенных оценок условия баланса массы углекислого газа и метана на границе между ближней и дальней областями имеют вид:

$$\begin{aligned} m S_{g(i)} \rho_{g(i)} (v_{g(i)} - \dot{x}_s) &= \\ = m S_{h(i)} \rho_{h(i)} G_{(i)} \dot{x}_s \quad (i = 1, 2), \end{aligned} \quad (7)$$

где \dot{x}_s — скорость движения границы фазовых переходов. Здесь и далее нижний индекс s относится к параметрам на границе между ближней и дальней зонами.

Температура и давление на границе между областями полагаются непрерывными:

$$p_s^- = p_s^+ = p_s, \quad T_s^- = T_s^+ = T_s,$$

где знак «-» соответствует параметрам до фронта фазовых переходов, «+» — после.

На базе уравнений (7) и закона Дарси условия баланса массы и тепла на границе между ближней (верхний индекс nr) и дальней (верхний индекс fr) зонами можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} - \frac{k_{g(1)}}{m \mu_{g(1)}} \frac{\partial p^{nr}}{\partial x} &= \left(S_{g(1)} + \frac{\rho_{h(1)}}{\rho_{g(1)}} S_{h(1)} G_{(1)} \right) \dot{x}_s, \\ - \frac{k_{g(2)}}{m \mu_{g(2)}} \frac{\partial p^{fr}}{\partial x} &= \left(S_{g(2)} + \frac{\rho_{h(2)}}{\rho_{g(2)}} S_{h(2)} G_{(2)} \right) \dot{x}_s, \\ S_{h(1)} \rho_{h(1)} (1 - G_{(1)}) \dot{x}_s &= S_{h(2)} \rho_{h(2)} (1 - G_{(2)}) \dot{x}_s, \\ \lambda^{nr} \frac{\partial T^{nr}}{\partial x} - \lambda^{fr} \frac{\partial T^{fr}}{\partial x} &= \\ = m (S_{h(1)} \rho_{h(1)} L_{h(1)} - S_{h(2)} \rho_{h(2)} L_{h(2)}) \dot{x}_s. \end{aligned} \quad (8)$$

Третье уравнение системы (8) представляет собой условие баланса массы воды, связанной в газовом гидрате.

На основе соотношений (8) можно найти координату фронта вытеснения x_s и значения давления p_s и температуры T_s на этой границе.

Гидратонасыщенность пласта в дальней области равна исходной, т.е. $S_{h(2)0}$. Тогда на основе условия баланса массы воды можно определить значение насыщенности гидратом ближней области:

$$S_{h(1)} = \frac{S_{h(2)0}\rho_{h(2)}(1 - G_{(2)})}{\rho_{h(1)}(1 - G_{(1)})}.$$

Получим дифференциальные уравнения для давления и температуры (уравнения пьезо- и температуропроводности). Для этого выразим плотность газа из уравнения Клайперона: $\rho_{g(i)} = p/R_{g(i)}T$ ($i = 1, 2$), и подставим в первое и третье уравнения системы (4). При этом учтем, что, если характерные перепады температуры ΔT в области фильтрации небольшие (например, при $\Delta T \ll T_0$), то в уравнении пьезопроводности, которое следует из уравнения неразрывности и уравнения Клайперона, слагаемое за счет переменности температуры несущественно. Тогда систему уравнений (4) после преобразований можно представить следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial t} (p^j)^2 = X^j \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} (p^j)^2 \right) \quad (j = nr, fr), \quad (9)$$

$$\frac{\partial T^j}{\partial t} = \chi^j \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T^j}{\partial x} \right) + \chi^j P e^j \frac{\partial T^j}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} (p^j)^2 \quad (j = nr, fr), \quad (10)$$

где

$$X^{nr} = \frac{k_{g(1)} p^{nr}}{m \mu_{g(1)} (1 - S_{h(1)})},$$

$$X^{fr} = \frac{k_{g(2)} p^{fr}}{m \mu_{g(2)} (1 - S_{h(2)})},$$

$$P e^{nr} = \frac{\rho_{g(1)} c_{g(1)} k_{g(1)}}{2 \lambda^{nr} \mu_{g(1)} p^{nr}},$$

$$P e^{fr} = \frac{\rho_{g(2)} c_{g(2)} k_{g(2)}}{2 \lambda^{fr} \mu_{g(2)} p^{fr}},$$

$$\chi^j = \frac{\lambda^j}{(\rho c)^j} \quad (j = nr, fr).$$

Система уравнений (9), (10) с учетом начального и граничного условий, а также заданных соотношений на границе между ближней и дальней областями, является замкнутой и позволяет определить в различные моменты времени распределения основных параметров по длине пласта для процесса нагнетания углекислого газа в пористую среду, насыщенную в исходном состоянии метаном и его гидратом.

4. Заключение

На основе методов и уравнений механики многофазных систем предложена математическая модель процесса захоронения углекислого газа в метангидратонасыщенном пласте. Получены оценки, позволяющие для данной задачи пренебречь кинетикой образования газового гидрата и диффузионным перемешиванием углекислого газа и метана. С учетом приведенных допущений записана в одномерной плоскопараллельной постановке замкнутая система уравнений, позволяющая определить распределение во времени и пространстве основных параметров для процесса нагнетания газообразного диоксида углерода в пористый пласт, насыщенный в исходном состоянии метаном и его гидратом.

Список литературы

- [1] Дучков А.Д., Соколова Л.С., Аюнов Д.Е., Пермьяков М.Е. Оценка возможности захоронения углекислого газа в криолитозоне Западной Сибири // Криосфера Земли. 2009. Т. 13, № 4. С. 62–68.
- [2] Чувилин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидратов CO_2 в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли. 2009. Т. 13, № 3. С. 70–79.
- [3] Ohgaki K., Takano K., Sangawa H., Sangawa H., Matsubara T., Nakano S. Methane Exploitation by Carbon Dioxide from Gas Hydrates – Phase Equilibria for $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ Mixed Hydrate System // J. of Chemical Engineering of Japan. 1996. Vol. 29, No 3. P. 478–483.
- [4] Цыпкин Г.Г. Математическая модель инъекции углекислого газа в пласт с образованием гидрата // Доклады Академии наук. 2014. Т. 458, № 4. С. 422–425.
- [5] Espinoza D.N., Santamarina J.C. P-wave Monitoring of Hydrate-Bearing Sand during $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ Replacement // Int. J. of Greenhouse Gas Control. 2011. Vol. 5, No 4. P. 1032–1038.
- [6] Qing Yuan, Chang-Yu Sun, Bei Liu, Xue Wang, Zheng-Wei Ma, Qing-Lan Ma, Lan-Ying Yang, Guang-Jin Chen, Qing-Ping Li, Shi Li, Ke Zhang Methane recovery from natural gas hydrate in porous sediment using pressurized liquid CO_2 // Energy Conversion and Management. 2013. Vol. 67. P. 257–264.
- [7] Musakaev N.G., Khasanov M.K. The self-similar solutions of the problem of carbon dioxide injection into the reservoir saturated with methane and its hydrate // AIP Conference Proceedings. 2016. Vol. 1770. 030106.

- [8] Шагапов В.Ш., Хасанов М.К., Мусакаев Н.Г. Образование газогидрата в пористом резервуаре, частично насыщенном водой, при инъекции холодного газа // Прикладная механика и техническая физика. 2008. Т. 49, № 3. С. 137–150.
- [9] Гималтдинов И.К., Хасанов М.К., Столповский М.В., Кильдибаева С.Р. Особенности образования гидрата в пористых пластах при продувке газом // Труды Института механики им. Р.Р. Мавлютова УНЦ РАН. 2012. Т. 9, № 1. С. 72–75.
- [10] Shagapov V.Sh., Musakaev N.G., Khasanov M.K. Formation of gas hydrates in a porous medium during an injection of cold gas // Int. J. of Heat and Mass Transfer. 2015. Vol. 84. P. 1030–1039.
- [11] Шагапов В.Ш., Мусакаев Н.Г. Динамика образования и разложения гидратов в системах добычи, транспортировки и хранения газа. М.: Наука, 2016. 240 с.
- [12] Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.
- [13] Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. 1, 2. М.: Наука, 1987.
- [14] Басниев К.С., Кочина И.Н., Максимов В.М. Подземная гидромеханика. М.: Недра, 1993. 416 с.
- [15] Чекалюк Э.Б. Термодинамика нефтяного пласта. М.: Недра, 1965. 238 с.
- [16] Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.

The mathematical model of the carbon dioxide burial in the reservoir saturated with hydrate

Musakaev N.G.^{*,**}, Khasanov M.K.^{***}

* Tyumen Branch of Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS, Tyumen

** Tyumen State University, Tyumen

*** Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Sterlitamak

The mathematical modeling of the carbon dioxide injection into the reservoir initially saturated with methane and its hydrate was carried out. The system of equations, which is describe the heat and mass transfer processes in porous medium, was obtained using the methods of mechanics of multiphase systems. The assessment of the conditions under which we can neglect the kinetic mechanism of the formation of gas hydrate and diffusion mixing of carbon dioxide and methane is presented.

Keywords: gas hydrates, carbon dioxide, methane, porous medium, dissociation

