

УДК 532.546:533.1:519.622

О нагнетании гидратообразующего газа в снежный массив, насыщенный тем же газом, при переходе через точку плавления льда*

В.Ш. Шагапов^{1,2}, А.С. Чиглинцева¹⁻³

¹Институт механики и машиностроения — обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

²Институт механики им. Р.Р. Мавлютова Уфимского научного центра РАН

³Бирский филиал Башкирского государственного университета

E-mail: changelina@rambler.ru

Рассматривается процесс инъекции гидратообразующего газа (метана) в снежный массив, в исходном состоянии насыщенный тем же газом. В автомоделной постановке показано, что при нагнетании теплого газа ($T_e > 0^\circ\text{C}$) под достаточно высоким давлением ($p_e \geq p_*$, где критические значения определяются в зависимости от исходных значений температуры T_0 , давления p_0 , объемного снегосодержания S_0 и проницаемости снежного массива) в области фильтрации с фазовыми переходами образуются четыре характерные зоны, а именно: ближняя, в которой снег полностью перешел в состав гидрата, и, следовательно, массив насыщен только газом и гидратом, две промежуточные, в которых газ, снег или вода и гидрат находятся в состоянии фазового равновесия, и дальняя, заполненная газом и снегом. На основе полученных аналитических и численных решений проанализировано влияние параметров, определяющих исходное состояние массива, интенсивности закачки газа и его температуры на структуру и протяженность отмеченных четырех зон фильтрации.

Ключевые слова: нагнетание газа, фильтрация, снежный массив, точка плавления льда, автомоделное решение, образование гидрата, объемная область, линеаризация Лейбензона.

Введение

Как известно, газогидраты являются не только сырьем для получения углеводородных источников энергии, но их состояние также представляет собой удобную и выгодную смесь воды и углеводородного газа для хранения и консервации углеводородных газов. С целью уменьшения общей доли парниковых газов и их безопасного хранения в естественных условиях в подземных залежах можно создавать хранилища, в которых будет законсервирован газ достаточно больших объемов. Эта возможность определяется тем, что при одинаковых условиях в единице объема в гидратном состоянии содержится значительно больше газа, чем в свободном состоянии. Так, если в одном кубическом метре газогидрата содержится 100 кг метана, то при нормальных условиях эта масса газа будет занимать 150 м^3 . Известен эффект самоконсервации газогидратов, в результате которого

* Работа выполнена за счет гранта РФФИ (проект № 15-11-20022).

газ может храниться при отрицательной температуре и небольшом давлении порядка нескольких атмосфер [1].

Согласно экспериментальным данным образование газогидратов возможно при определенных значениях давления и температуры в пределах зоны устойчивости гидрата [2, 3]. Так, например, в работе [4] описывались натурные эксперименты и механика глубоководных фазовых переходов между пузырьками метана, всплывающими со дна озера с глубин 405, 860 и 1400 метров, которые наблюдались в ходе экспедиции РАН «Миры на Байкале 2008–2010». В экспериментах было обнаружено, что на глубине 1400 метров пузыри покрываются гидратной оболочкой. В работе [5] была построена математическая модель миграции одиночного газового пузырька в воде в условиях стабильности гидрата, которая сопровождалась образованием на его поверхности гидратной оболочки. Полученные в работах данные показали хорошее согласование с результатами экспериментов [6] с одиночными метановыми пузырьками, находящимися в зоне стабильности гидрата, и пузырьками аргона, которые не образовывали гидрат, выпущенными в океане на различных глубинах от 440 до 830 м.

В природных условиях газогидраты могут образовываться как в донных отложениях морей и океанов, так и в подземных залежах в поровом пространстве пород при положительных и отрицательных температурах [7, 8]. Это явление было исследовано в работах [9–13], были построены математические модели процесса образования газогидрата в пористом пласте, изначально насыщенном газом и льдом (или водой). В частности, в работе [9] было установлено, что накопление газогидрата в поровом пространстве активно протекает не только во влажных пористых средах, но и в породах, частично насыщенных льдом. В работе [10] была построена математическая модель процесса образования газогидрата в природном пласте, насыщенном газом и водой, в результате нагнетания газа. Было показано, что образование газогидрата может происходить как на фронтальной поверхности, так и в объемной области. Также было установлено, что возникновение объемной области гидратообразования приводит к нагреву пласта выше исходной температуры. В работе [11] была представлена математическая модель процесса образования газовых гидратов в пористой среде при инъекции холодного газа. Рассматривались случаи, когда образование гидрата лимитировалось кинетикой процесса, а также тепломассопереносом в пористой среде. Были установлены критические условия, разделяющие разные режимы образования гидрата. Результаты численного моделирования инъекции теплого газа в пористую среду, изначально насыщенную газом и газогидратом, сопровождающейся разложением газогидрата были приведены в работе [12]. Было показано, что в зависимости от параметров на внешней границе среды (проницаемой или непроницаемой для потока газа) разложение гидрата может происходить как лишь на фронтальной границе, так и в протяженной области. В работе [13] исследовались особенности процесса образования газогидрата в пористом пласте, изначально насыщенном газом и льдом при инъекции газа. Были построены решения и выявлены условия образования гидрата как на фронтальной, так и в протяженной областях.

В работе [14] в осесимметричной постановке была построена математическая модель инъекции двуокиси углерода в пористую среду, насыщенную метаном и его газогидратом. Рассматривался случай, когда на двух подвижных фронтальных поверхностях, разделяющих пористый пласт на три области, имело место соответственно кипение двуокиси углерода и замещение метана углекислым газом в исходном газогидрате. В работе [15] исследовался процесс инъекции холодного газа в пористую среду, насыщенную газом и льдом, сопровождающийся образованием газогидрата. Также для осесимметричной задачи с протяженной областью фазовых переходов здесь были построены автомодельные решения, описывающие распределение основных параметров в пласте.

Была показана возможность существования четырех качественно различных типов решений, согласно которым при инъекции холодного газа возможно либо образование гидрата на фронтальной поверхности из газа и льда, либо гидратообразование в одной протяженной области из газа и льда, либо образование гидрата в двух протяженных областях — как из газа и льда, так и из газа и воды, либо плавление льда на фронтальной поверхности и дальнейшее образование гидрата на другой фронтальной поверхности из газа и воды. В работе [16] в одномерном приближении была построена модельная задача об образовании газогидрата при нагнетании газа в пористую среду, заполненную в исходном состоянии газом и водой. Была получена картина фильтрационного течения с фазовыми переходами при разных режимах нагнетания газа и установлено, что возможны три режима фильтрации в пористой среде, качественно отличающиеся полями температур и гидратонасыщенности. Математические модели процессов, протекающих в грунтах при испарении и кристаллизации воды, в геотермальных системах при их освоении и в месторождениях природного газа, содержащих газы гидраты, описывались в работе [17]. В работе [18] была предложена математическая модель образования гидрата двуокиси углерода при его инъекции в газообразной фазе в истощенное месторождение природного газа, содержащее метан и воду в свободном состоянии. Было показано, что возникает фронт вытеснения метана, на котором образуется гидрат углекислого газа. Также были представлены критические диаграммы режимов закачки двуокиси углерода, описывающие условия полного или частичного образования гидрата.

В настоящей работе рассматривается задача о нагнетании гидратообразующего газа (метана) в снежный массив, насыщенный тем же газом, при переходе системы «снег+метан+гидрат» через точку плавления льда.

1. Постановка задачи и основные уравнения

Рассматривается в полубесконечной области ($x \geq 0$) снег, насыщенный газом (метаном), при давлении p_0 и температуре T_0 , значения которых соответствуют термодинамическим условиям существования данных фаз в свободном состоянии. Исходная снегонасыщенность и газонасыщенность соответственно равны S_{i0} и S_{g0} . При этом полагаем, что для исходного состояния системы «снег+метан» начальная температура T_0 находится ниже точки плавления льда ($T_0 < T^{(0)}$, $T^{(0)} = 0^\circ \text{C}$) и давление p_0 меньше равновесного давления фазовых переходов $p_s(T_0)$ системы «снег+метан+гидрат»:

$$T = T_0, \quad p = p_0, \quad p_0 < p_s(T_0), \quad S_i = S_{i0}, \quad S_g = S_{g0}, \quad S_h = 0 \quad (t = 0, 0 < x < \infty). \quad (1)$$

Рассмотрим модельную задачу об инъекции теплого газа ($T_{ge} \geq 0^\circ \text{C}$) через границу $x = 0$ под давлением p_e , причем значение температуры закачиваемого газа лежит ниже равновесной температуры фазовых переходов $T_s(p_e)$ для системы «вода+метан+гидрат»:

$$T = T_e, \quad p = p_e, \quad (T_e < T_s(p_e), p_e > p_0) \quad (t > 0, x = 0). \quad (2)$$

Конденсированные фазы (снега и гидрата) будем считать неподвижными.

В зависимости от исходного термобарического состояния системы «снег+метан», а также интенсивности нагнетания газа, определяемой значением давления p_e , будем полагать, что могут возникать четыре характерные зоны в области фильтрации ($x = 0$): ближняя, где находятся только газ и гидрат, две промежуточные, в которых газ, снег (или вода) и гидрат находятся в равновесии, и дальняя, заполненная газом и снегом. В промежуточных зонах происходит образование гидрата из снега (или воды) и газа.

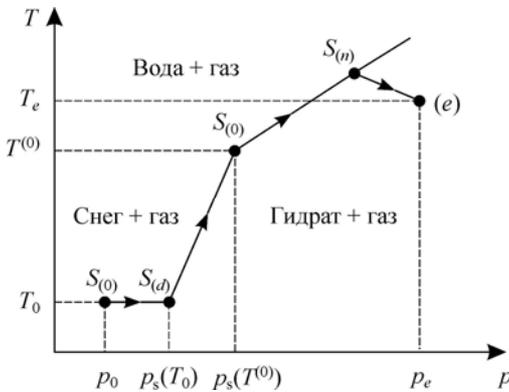
Соответственно вводятся три фронтальные границы: первая — между дальней и промежуточной зонами, где начинается переход снега в состав гидрата; вторая, соответствующая точке плавления льда, — между промежуточными зонами, на ней заканчивается процесс образования гидрата из снега и начинается образование гидрата из воды; третья — между ближней и промежуточной зонами, на ней заканчивается процесс образования гидрата из воды.

На рис. 1 на фазовой плоскости давление–температура (p, T) проиллюстрирован режим нагнетания газа в снежный массив, насыщенный тем же газом. Граничное условие при $x = 0$ отмечено точкой (e). Точки $s_{(n)}$ и $s_{(d)}$ на линии фазового равновесия системы «газ+снег(вода)+ гидрат» соответствуют ближней и дальней границам промежуточных областей, и точка $s_{(0)}$ указывает на границу, разделяющую промежуточные зоны, которая соответствует переходу системы «газ+снег+гидрат» через точку плавления льда (0°C). Участки линии на кривой фазового равновесия между точками $s_{(n)}$ и $s_{(0)}$, а также точками $s_{(0)}$ и $s_{(d)}$, определяют промежуточные области, в которых газ, вода и гидрат и газ, снег и гидрат соответственно находятся в равновесии, а участки между точками (e) и $s_{(n)}$, и точками $s_{(d)}$ и (0) относятся к ближней и дальней областям.

Система основных уравнений, описывающая процессы фильтрации и теплопереноса, сопровождающиеся образованием газогидрата в пласте, и представляющая собой законы сохранения масс газа, снега и притока тепла, закон Дарси, в одномерном случае имеет вид [13, 19]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(S_g \rho_g)}{\partial t} + \frac{\partial(S_g \rho_g v_g)}{\partial x} &= -\rho_h G \frac{\partial S_h}{\partial t}, \\ \rho_j \frac{\partial S_j}{\partial t} &= -\rho_h (1-G) \frac{\partial S_h}{\partial t} \quad (j = i, w), \\ \frac{\partial(\rho c T)}{\partial t} + \rho_g S_g c_g v_g \frac{\partial T}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho_h l_{(h)}^{(j)} \frac{\partial S_h}{\partial t}, \\ S_g v_g &= -\frac{k_g}{\mu_g} \cdot \frac{\partial p}{\partial x}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\rho c = \rho_g S_g c_g + \rho_h S_h c_h + \rho_j S_j c_j$, $\lambda = \lambda_g S_g + \lambda_h S_h + \lambda_j S_j$ ($j = i, w$); G — массовая концентрация газа в гидрате, ρ_j и S_j ($j = h, i, w, g$) — истинные плотности и насыщенности



j -й фазы, индексы h, i, w, g относятся к гидрату, снегу, воде и газу соответственно, v_g, k_g, c_g и μ_g — соответственно скорость, проницаемость, удельная теплоемкость при постоянном объеме и динамическая вязкость газовой фазы, p — давление, T — температура, $l_{(h)}$ — удельная теплота образования гидрата

Рис. 1. Иллюстрация режима нагнетания газа в снежный массив.

на единицу его массы из снега ($j = i$) или воды ($j = w$), ρc и λ — удельная теплоемкость единицы объема и коэффициент теплопроводности системы «снег(вода)+газ+гидрат». Здесь $j = i$ и $j = w$ относятся соответственно к зонам, где температура отрицательна ($T < 0$ °C) и положительна ($T > 0$ °C) то есть образование гидрата происходит из снега и газа или воды и газа соответственно.

Фазовые насыщенности должны удовлетворять условию [20]

$$S_g + S_j + S_h = 1 \quad (j = i, w). \quad (4)$$

Снег, гидрат и воду будем считать несжимаемыми, а газ — calorически совершенным, т.е.

$$\rho_i, \rho_h, \rho_w = \text{const}, \quad p = \rho_g R_g T. \quad (5)$$

В зоне, где одновременно находятся снег (или вода), газ и гидрат, должно выполняться условие фазового равновесия, т.е. температура и текущее значение давления связаны следующим образом [19]:

$$T_s^{(j)}(p) = T_{(s0)}^{(j)} + T_*^{(j)} \ln(p/p_{(s0)}^{(j)}), \quad (6)$$

где $T_{(s0)}^{(j)}$, $T_*^{(j)}$, $p_{(s0)}^{(j)}$ — эмпирические параметры, зависящие от вида газогидрата и от рассматриваемых диапазонов температур и давлений ($T_{(s0)}^{(j)}$ — равновесная температура при давлении $p_{(s0)}^{(j)}$).

Как было отмечено выше, при нагнетании газа в пласт, сопровождаемым гидратообразованием, могут возникнуть четыре характерные зоны. На границах раздела между этими зонами, где терпят скачки насыщенности фаз, а также потоки массы и тепла, выполняются соотношения, следующие из условий баланса массы и тепла [13]

$$\begin{aligned} \left[(S_h \rho_h (1 - G) + S_j \rho_j) \dot{x}_{(s)} \right] &= 0, \\ \left[\rho_g S_g (v_g - \dot{x}_{(s)}) - \rho_h S_h G \dot{x}_{(s)} \right] &= 0, \\ \left[\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right] &= \left[\rho_h l_h^{(j)} S_h \dot{x}_{(s)} \right], \end{aligned} \quad (7)$$

здесь $[\psi]$ — скачок параметра ψ на границе между зонами $x = x_{(s)}$ ($s = n, 0, d$), $\dot{x}_{(s)}$ — скорость движения этой границы; запись $s = n$ относится к границе между ближней областью и областью, в которой происходит образование гидрата из воды и газа, запись $s = 0$ относится к границе, разделяющей промежуточные области, на которой температура равна температуре плавления льда ($T^{(0)} = 0$ °C) запись $s = d$ относится к границе между промежуточной, где образование гидрата происходит из снега и газа, и дальней областями. Температуру и давление на этих границах будем полагать непрерывными.

2. Решения в ближней и дальней областях

Из первого уравнения системы (3) с учетом закона Дарси (четвертое уравнение системы (3)) и (5), пренебрегая фазовыми переходами, и учитывая, что насыщенности газа и гидрата постоянны ($S_g, S_h = \text{const}$), получим уравнение пьезопроводности для ближней зоны ($0 < x < x_{(n)}$)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k_g}{\mu_g S_{ge}} \cdot \frac{p}{T} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \right). \quad (8)$$

Второе уравнение системы (3) может быть проинтегрировано с учетом начального условия для S_i ($S_i = S_{i0}$) из (1). В результате получаем

$$S_h = \rho_i (S_{i0} - S_i) / (\rho_h (1 - G)), \quad S_g = 1 - S_{i0} + (1 - \rho_i / (\rho_h (1 - G))) (S_{i0} - S_i). \quad (9)$$

Отсюда, в соответствии с выше принятым допущением $S_i = 0$, для ближней области из (9) имеем

$$S_{h(e)} = \rho_i S_{i0} / (\rho_h (1 - G)), \quad S_{g(e)} = 1 - S_{h(e)}. \quad (10)$$

Из третьего уравнения системы (3) с учетом закона Дарси и при пренебрежении фазовыми переходами, получаем уравнение для теплопроводности для ближней зоны

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \rho_g c_g \frac{k_g}{\mu_g} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (0 < x < x_{(n)}). \quad (11)$$

В дальней зоне ($x_{(d)} < x < \infty$) происходит фильтрация калорически совершенного газа без образования гидрата, поэтому изменение температуры незначительно, и, таким образом, в этой зоне можно полагать процесс изотермическим ($T = T_0$). Тогда из уравнения неразрывности для газа (первое уравнение системы (3)) с учетом закона Дарси, при условиях $\partial T / \partial x = 0$, $\partial S_h / \partial t = 0$, применяя уравнения состояния (5) и полагая что $S_g = S_{g0}$, получим нелинейное уравнение фильтрации в следующем виде

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{k_g}{\mu_g S_{g0}} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(p \frac{\partial p}{\partial x} \right). \quad (12)$$

3. Уравнение пьезопроводности в промежуточных областях

Второе уравнение системы (3) с учетом (4) можно привести к виду

$$\frac{\partial S_g}{\partial t} = (\rho_h (1 - G) / \rho_{(j)} - 1) \frac{\partial S_h}{\partial t}. \quad (13)$$

Подставляя (13) в первое уравнение системы (3), используя закон Дарси и уравнение состояния для газа (5), получим следующее уравнение для изменения гидратонасыщенности:

$$\frac{\partial S_h}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k_g}{\mu_g} \cdot \frac{p}{R_g T_s^{(j)}(p)} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \right) - \frac{S_g}{R_g} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p}{T_s^{(j)}(p)} \right) \right], \quad (14)$$

где $\rho = p / (R_g T_s^{(j)}(p)) (\rho_h (1 - G) / \rho_{(j)} - 1) + \rho_h G$.

Из третьего уравнения системы (3), пренебрегая эффектом теплопроводности по аналогии с работами [16, 21] и используя выражение (14) и условие фазового равновесия (6), получим

$$\begin{aligned} & \rho c \frac{T_*^{(j)}}{p} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{c_g k_g T_*^{(j)}}{R_g T_s^{(j)}(p) \mu_g} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)^2 = \\ & = \frac{\rho_h T_*^{(j)}}{\rho} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p}{R_g T_s^{(j)}(p)} \cdot \frac{k_g}{\mu_g} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \right) - \frac{S_g}{R_g} \cdot \frac{(T_s^{(j)}(p) - T_*^{(j)})}{T_s^{(j)2}(p)} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} \right], \quad (x_{(n)} < x < x_{(d)}). \end{aligned} \quad (15)$$

Соответствующее распределение температуры T связано с давлением p в промежуточных областях условием фазового равновесия (6).

Интегрируя (13) и учитывая при этом, что в момент времени $t = 0$ гидратонасыщенность и газонасыщенность соответственно равны $S_h = 0$, $S_g = S_{g0}$, получим выражение для определения текущего значения газонасыщенности в промежуточной зоне, где начинается образование гидрата из снега и газа

$$S_g = S_{g0} - (1 - \rho_h(1-G)/\rho_i)S_h. \quad (16)$$

4. Уравнения на скачке при переходе через точку плавления льда

При повышении давления в рассматриваемой системе, при некотором его значении $p = p^{(0)}$, будет происходить переход температуры через точку плавления льда ($T^{(0)} = 0^\circ\text{C}$). В этом случае снег должен полностью исчезнуть (превратиться в воду и частично перейти в состав гидрата). При этом, соответственно, гидратонасыщенность и массовые потоки газа должны претерпевать скачки. Пусть координата фронта скачка $x = x^{(0)}$, скорость скачка $v_s = \dot{x}^{(0)} = dx^{(0)}/dt$. Значения параметров, подверженных скачку, а также значения параметров перед скачком, где температура отрицательна ($T < T^{(0)}$), будем обозначать символом (-), а за скачком, где температура положительна ($T > T^{(0)}$) — символом (+).

Запишем уравнения баланса массы воды и газа на скачке

$$\rho_i S_i^{(-)}(0 - \dot{x}^{(0)}) + \rho_h(1-G)S_h^{(-)}(0 - \dot{x}^{(0)}) = \rho_w S_w^{(+)}(0 - \dot{x}^{(0)}) + \rho_h(1-G)S_h^{(+)}(0 - \dot{x}^{(0)}), \quad (17)$$

$$\rho_g^{(0)} S_g^{(-)}(v_g^{(-)} - \dot{x}^{(0)}) + \rho_h G S_h^{(-)}(0 - \dot{x}^{(0)}) = \rho_g^{(0)} S_g^{(+)}(v_g^{(+)} - \dot{x}^{(0)}) + \rho_h G S_h^{(+)}(0 - \dot{x}^{(0)}). \quad (18)$$

Полагая энтальпию льда при $T = T^{(0)}$, равной $l_{(iw)}$, запишем уравнение баланса тепла на скачке, пренебрегая тепловыми потоками за счет теплопроводности:

$$\rho_w S_w^{(+)} l_{(iw)}(0 - \dot{x}^{(0)}) + \rho_h S_h^{(+)}(l_{(iw)} - l_h^{(w)})(0 - \dot{x}^{(0)}) = -\rho_h S_h^{(-)} l_h^{(i)}(0 - \dot{x}^{(0)}), \quad (19)$$

где $l_h^{(i)}$ — удельная теплота образования гидрата при отрицательной температуре ($T < T^{(0)}$), $l_h^{(w)}$ — удельная теплота образования гидрата при положительной температуре ($T > T^{(0)}$).

Из (17) и (19) следует

$$\rho_i S_i^{(-)} + \rho_h(1-G)S_h^{(-)} = \rho_w S_w^{(+)} + \rho_h(1-G)S_h^{(+)}, \quad (20)$$

$$\rho_w S_w^{(+)} l_{(iw)} + \rho_h S_h^{(+)}(l_{(iw)} - l_h^{(w)}) = -\rho_h S_h^{(-)} l_h^{(i)}. \quad (21)$$

Из уравнения (18) с учетом закона Дарси (четвертое уравнение системы (3)) получим

$$-\frac{k_g}{\mu_g} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{(0)}^- + \frac{k_g}{\mu_g} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{(0)}^+ = \left((S_g^{(-)} - S_g^{(+)}) + \frac{\rho_h G}{\rho_g^{(0)}} (S_h^{(-)} - S_h^{(+)}) \right) \dot{x}^{(0)}. \quad (22)$$

Уравнения (20) и (21) можно разрешить относительно гидратонасыщенности $S_h^{(+)}$ и водонасыщенности $S_w^{(+)}$ перед скачком в точке плавления льда ($x = x^{(0)}$):

$$S_h^{(+)} = \frac{\rho_i l_{(iw)} S_i^{(-)} + (l_h^{(i)} + (1-G)l_{(iw)}) S_h^{(-)}}{(l_h^{(w)} - Gl_{(iw)})}, \quad (23)$$

$$S_w^{(+)} = \frac{\rho_i (l_h^{(w)} - l_{(iw)}) S_i^{(-)} + (1-G)\rho_h (l_h^{(w)} - l_h^{(i)} - l_{(iw)}) S_h^{(-)}}{\rho_w (l_h^{(w)} - Gl_{(iw)})}. \quad (24)$$

5. Граничные условия между зонами

Из условий сохранения баланса массы и тепла на границах между зонами (7), с учетом закона Дарси и уравнения состояния (5) для ближней границы ($x = x_{(n)}$), можно получить

$$-\frac{k_g}{\mu_g} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{(n)}^- + \frac{k_g}{\mu_g} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{(n)}^+ = \left((S_{g(n)}^{(-)} - S_{g(n)}^{(+)}) + \frac{\rho_h G}{\rho_{g(n)}} (S_{h(n)}^{(-)} - S_{h(n)}^{(+)}) \right) \dot{x}_{(n)}. \quad (25)$$

Условие баланса тепла (третье выражение (7)) запишется как

$$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{(n)}^- = \rho_h l_h^{(w)} (S_{h(n)}^{(-)} - S_{h(n)}^{(+)}) \dot{x}_{(n)}. \quad (26)$$

Насыщенности фаз при этом связаны соотношениями

$$S_{h(n)}^{(-)} = S_{h(e)}, \quad S_{g(n)}^{(-)} = S_{g(e)}, \quad S_{g(n)}^{(+)} = S_g^{(+)(0)} - (1 - \rho_h(1-G)/\rho_w) (S_{h(n)}^{(+)} - S_h^{(+)(0)}). \quad (27)$$

Здесь верхние индексы (-) и (+) соответствуют значению параметров, теряющих разрыв перед и за границей.

На дальней границе ($x = x_{(d)}$) полагаем, что гидратонасыщенность не терпит разрыв ($S_{h(d)}^{(-)} = S_{h(d)}^{(+)} = 0$), тогда из условий (7) при $x = x_{(d)}$ получим

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{(d)}^- + \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{(d)}^+ = 0. \quad (28)$$

Как было отмечено выше, в промежуточной области ($x_{(n)} < x < x_{(d)}$) температура и давление связаны условием фазового равновесия (6), поэтому производные температуры и давления на границах $x = x_{(n)}$ и $x = x_{(d)}$ соответственно должны быть связаны следующими соотношениями:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{(n)}^+ = \frac{T_*}{P_{(n)}} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{(n)}^+ \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{(d)}^- = \frac{T_*}{P_{(d)}} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{(d)}^-. \quad (29)$$

6. Автомодельные решения

Рассматриваемая задача имеет автомодельное решение. Введем автомодельную переменную

$$\xi = x / \left(2\sqrt{\chi_0^{(p)} t} \right), \quad (30)$$

где $\chi_0^{(p)} = k_g p_0 / (S_{g0} \mu_g)$ — коэффициент пьезопроводности.

Пренебрегая непостоянством температуры в ближней зоне (т.к. в этой зоне для температуры по шкале Кельвина выполняется условие $\Delta T/T \ll 1$) и применяя линеаризацию Лейбензона [22] в уравнениях неразрывности (8) и (12), в автомодельных переменных систему из (8), (11) и (12) можно привести к виду

$$\begin{aligned} -\xi \frac{dp_{(1)}^2}{d\xi} &= \frac{S_{g0}}{2(1-S_{he})} \cdot \frac{d^2 p_{(1)}^2}{d\xi^2}, \\ -\xi \frac{dT_{(1)}}{d\xi} &= \frac{Pe_{(1)}\phi_{(1)}}{4p_0} \cdot \frac{dp_{(1)}^2}{d\xi} \cdot \frac{dT_{(1)}}{d\xi} + \frac{\phi_{(1)}}{2} \cdot \frac{d^2 T_{(1)}}{d\xi^2}, \quad (0 < \xi < \xi_{(n)}), \\ -\xi \frac{dp_{(3)}^2}{d\xi} &= \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2 p_{(3)}^2}{d\xi^2}, \quad (\xi_{(d)} < \xi < \infty), \end{aligned} \quad (31)$$

где $\phi_{(1)} = \chi^{(T)}/\chi_0^{(p)}$, $Pe_{(1)} = \rho_{g0}c_g k_g p_0 / (\lambda_{(1)}\mu_g)$ — число Пекле, $\chi^{(T)} = \lambda_{(1)}/\rho c$ — коэффициент температуропроводности. Здесь и в дальнейшем, нижние индексы 1, 2 и 3 относятся к ближней, промежуточной и дальней зонам соответственно.

Для распределений давления и температуры в ближней зоне решение имеет вид

$$\begin{aligned} p_{(1)}^2 &= p_{(n)}^2 + \frac{(p_e^2 - p_{(n)}^2) \int_0^{\xi_{(n)}} \exp(-\xi^2/\eta_{(1)}) d\xi}{\int_0^{\xi_{(n)}} \exp(-\xi^2/\eta_{(1)}) d\xi}, \\ T_{(1)} &= T_{(n)} + \frac{(T_e - T_{(n)}) \int_0^{\xi_{(n)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{\varphi_{(1)}} - \frac{Pe_{(1)}}{2p_0^2} p_{(1)}^2\right) d\xi}{\int_0^{\xi_{(n)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{\varphi_{(1)}} - \frac{Pe_{(1)}}{2p_0^2} p_{(1)}^2\right) d\xi}, \quad (0 < \xi < \xi_{(n)}), \end{aligned} \quad (32)$$

где $\eta_{(1)} = S_{g0}/(1-S_{he})$.

Для дальней зоны справедливо

$$p_{(3)}^2 = p_0^2 + \frac{(p_{(d)}^2 - p_0^2) \int_{\xi_{(d)}}^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi}{\int_{\xi_{(d)}}^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi}, \quad ((\xi_{(d)} < \xi < \infty). \quad (33)$$

Для промежуточной зоны уравнения (14) и (15) в автомодельной переменной запишутся в виде

$$\frac{d^2 p_{(2)}}{d\xi^2} = \frac{1}{C} \left[-\xi A \frac{dp_{(2)}}{d\xi} - B \left(\frac{dp_{(2)}}{d\xi} \right)^2 \right], \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{h(2)}}{d\xi} &= -\frac{1}{\rho R_g T_s^{(j)}(p_{(2)})} \left\{ \frac{k_g}{2\xi\mu_g\chi_0^{(p)}} \left[p_{(2)} \frac{d^2 p_{(2)}}{d\xi^2} + \left(1 - \frac{T_*^{(j)}}{T_s^{(j)}(p_{(2)})} \right) \left(\frac{dp_{(2)}}{d\xi} \right)^2 \right] + \right. \\ &\quad \left. + S_g \left(1 - \frac{T_*^{(j)}}{T_s^{(j)}(p_{(2)})} \right) \left(\frac{dp_{(2)}}{d\xi} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (35)$$

$$\text{где } A = \frac{S_g(T_s^{(j)}(p_{(2)}) - T_*^{(j)})\rho_h l_h}{R_g T_s^{(j)2}(p_{(2)})} + \frac{\rho(\rho c)T_*^{(j)}}{p_{(2)}}, \quad B = \frac{k_g(T_s^{(j)}(p_{(2)}) - T_*^{(j)})\rho_h l_h^{(j)}}{2R_g \mu_g T_s^{(j)2}(p_{(2)})\chi_0^{(p)}} +$$

$$+ \frac{\rho c_g k_g T_*^{(j)}}{2R_g \mu_g T_s^{(j)}(p_{(2)})\chi_0^{(p)}}, \quad C = \frac{\rho_h l_h^{(j)} p_{(2)} k_g}{2R_g \mu_g T_s^{(j)}(p_{(2)})\chi_0^{(p)}}.$$

Условия (25) и (26) для ближней границы ($\xi = \xi_{(n)}$) в автомодельных координатах примут вид

$$-\left(\frac{dp}{d\xi}\right)_{(n)}^- + \left(\frac{dp}{d\xi}\right)_{(n)}^+ = \frac{2\chi_0^{(p)}\mu_g}{k_g\rho_{g(n)}} \left(\rho_{g(n)}(S_{g(n)}^{(-)} - S_{g(n)}^{(+)}) + \rho_h G(S_{h(n)}^{(-)} - S_{h(n)}^{(+)}) \right) \xi_{(n)}, \quad (36)$$

$$\left(\frac{dT}{d\xi}\right)_{(n)}^- = \frac{2\rho_h l_h^{(w)}\chi_0^{(p)}}{\lambda_{(n)}^-} (S_{h(n)}^{(-)} - S_{h(n)}^{(+)}) \xi_{(n)}. \quad (37)$$

Первое соотношение из (29) в автомодельных координатах запишется как

$$\left(\frac{dT}{d\xi}\right)_{(n)}^+ = \frac{T_*}{p_{(n)}} \left(\frac{dp}{d\xi}\right)_{(n)}^+. \quad (38)$$

Используя аналитические решения (32), условия (36) и (37) можно привести к виду

$$q_{(n)} + \frac{(p_e^2 - p_{(n)}^2)}{2p_{(n)}} \cdot \frac{\exp(-\xi_{(n)}^2/(4\eta_{(1)}))}{\int_0^{\xi_{(n)}} \exp(-\xi^2/(4\eta_{(1)})) d\xi} =$$

$$= \frac{2\chi_0^{(p)}\mu_g}{k_g} \xi_{(n)} \left((S_{h(n)}^- - S_{h(n)}^+) + \frac{\rho_h G}{\rho_{g(n)}} (S_{h(n)}^- - S_{h(n)}^+) \right), \quad (39)$$

$$\frac{(T_{(n)} - T_e) \exp\left(-\frac{\xi_{(n)}^2}{\varphi_{(1)}} - \frac{\text{Pe}_{(1)} p_{(n)}^2}{2p_0^2}\right)}{\int_0^{\xi_{(n)}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{\varphi_{(1)}} - \frac{\text{Pe}_{(1)} p_{(1)}^2}{2p_0^2}\right) d\xi} = \frac{2\rho_h l_h^{(w)}\chi_0^{(p)}}{\lambda_{(n)}^-} (S_{h(n)}^- - S_{h(n)}^+) \xi_{(n)}, \quad (40)$$

где $q_{(n)} = \left(dp_{(2)}/d\xi\right)_{\xi_{(n)}}$.

Выражая из условия фазового равновесия (6) $T_{(n)}$ через $p_{(n)}$ и подставляя его в условие (39), получим на границе $\xi = \xi_{(n)}$ следующие выражения, связывающие неизвестный параметр $q_{(n)}$, значение координаты границы $\xi_{(n)}$ и значение давления $p_{(n)}$:

$$\psi_1(\xi_{(n)}, p_{(n)}, q_{(n)}) = q_{(n)} + \frac{(p_e^2 - p_{(n)}^2)}{2p_{(n)}} \frac{\exp(-\xi_{(n)}^2/(4\eta_{(1)}))}{\int_0^{\xi_{(n)}} \exp(-\xi^2/(4\eta_{(1)})) d\xi} -$$

$$- \frac{2\chi_0^{(p)}\mu_g}{k_g} \xi_{(n)} \left((S_{g(n)}^{(-)} - S_{g(n)}^{(+)}) + \frac{\rho_h G}{\rho_{g(n)}} (S_{h(n)}^{(-)} - S_{h(n)}^{(+)}) \right), \quad (41)$$

$$\psi_2(\xi_{(n)}, p_{(n)}, q_{(n)}) = \frac{(T_s(p_{(n)}) - T_e) \exp(-\xi_{(n)}^2/\phi_{(1)} - \text{Pe}_{(1)} p_{(n)}^2/(2p_0^2))}{\int_0^{\xi_{(n)}} \exp(-\xi^2/\phi_{(1)} - \text{Pe}_{(1)} p_{(1)}^2/(2p_0^2)) d\xi} -$$

$$-\frac{2\rho_h \lambda_h^{(w)} \chi_0^{(p)} \xi_{(n)}}{\lambda_{(n)}^-} (S_{h(n)}^{(-)} - S_{h(n)}^{(+)}) , \quad T_s(p_{(n)}) = T_{(s0)} + T_* \ln(p_{(n)}/p_{(s0)}) . \quad (42)$$

Условие (21) на скачке при переходе через точку плавления льда ($\xi = \xi^{(0)}$) в авто-модельных координатах примет вид

$$-\left(\frac{dp}{d\xi}\right)_{(0)}^- + \left(\frac{dp}{d\xi}\right)_{(0)}^+ = \frac{2p_0}{S_{g0}} \left((S_g^{(-)} - S_g^{(+)}) + \frac{\rho_h G}{\rho_{g(0)}} (S_h^{(-)} - S_h^{(+)}) \right) \xi^{(0)} . \quad (43)$$

На границе $\xi = \xi_{(d)}$ условие (27) запишется в виде

$$\left(\frac{dp}{d\xi}\right)_{(d)}^- = \left(\frac{dp}{d\xi}\right)_{(d)}^+ . \quad (44)$$

7. Решение в промежуточных областях

Для промежуточных областей, в которых происходит образование гидрата из снега и газа ($\xi^{(0)} \leq \xi \leq \xi_{(d)}$) и воды и газа ($\xi^{(0)} \leq \xi \leq \xi_{(n)}$), уравнения, составляющие систему трех обыкновенных дифференциальных уравнений, можно записать как

$$\frac{dq_{(2)}}{d\xi} = q, \quad \frac{dq}{d\xi} = \frac{1}{C} \left(-\xi A \frac{dp_{(2)}}{d\xi} - B \left(\frac{dp_{(2)}}{d\xi} \right)^2 \right), \quad \frac{dS_{h(2)}}{d\xi} =$$

$$= \frac{-1}{\rho R_g T_s^{(j)}(p_{(2)})} \left\{ \frac{k_g}{2\xi \mu_g \chi_0^{(p)}} \left[p_{(2)} \frac{dq}{d\xi} + \left(1 - \frac{T_*^{(j)}}{T_s^{(j)}(p_{(2)})} \right) q^2 \right] + S_g \left(1 - \frac{T_*^{(j)}}{T_s^{(j)}(p_{(2)})} \right) q \right\} . \quad (45)$$

Здесь, неизвестными величинами являются значения функции $q_{(n)} = (dp_{(2)}/d\xi)_{\xi_{(n)}}$, $q^{(0)} = (dp_{(2)}/d\xi)_{\xi^{(0)}}$ координаты границ $\xi_{(n)}$, $\xi^{(0)}$ и $\xi_{(d)}$, а также значения давления на границах $p_{(n)}$ и $p_{(d)}$.

8. Численная реализация

Численное решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений (45) начинается от правой границы с координатой $\xi = \xi_{(d)}$, значение которой выбирается произвольным образом, в сторону границы $\xi = \xi^{(0)}$ (с отрицательным шагом), соответствующей точке плавления льда.

За начальные данные Коши (при $\xi = \xi_{(d)}$) принимаются значения

$$p_{(d)} = p_s(T_0), \quad q_{(d)} = (dp/d\xi)_{(d)}^-, \quad S_h = 0. \quad (46)$$

При этом значение $q_{(d)}$, исходя из равенства (46) и используя для третьей зоны решение (33), определяется на основе формулы

$$q_{(d)} = - \frac{(p_s^2(T_0) - p_0^2) \exp(-\xi_{(d)}^2)}{2p_s(T_0) \int_{\xi_{(d)}}^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi}.$$

Вычисление продолжается до тех пор, пока давление в промежуточной области, где образование гидрата происходит из снега и газа, не достигнет с некоторой заданной точностью (согласно формуле (6)) значения, соответствующего температуре плавления льда ($T^{(0)} = 0$ °С), определяя тем самым значение границы $\xi = \xi^{(0)}$. Далее решение системы уравнений (45) продолжается от границы $\xi = \xi^{(0)}$ в сторону границы $\xi = \xi_{(n)}$ (с отрицательным шагом). Здесь за начальные данные Коши (при $\xi = \xi^{(0)}$) принимаются величины

$$p^{(0)} = p_s(T^{(0)}), \quad q^{(0)} = (dp/d\xi)_{(0)}^+, \quad S_i = 0.$$

Значение $q^{(0)}$ определяется из равенства (43), принимая во внимание, что $q^{(0)} = (dp/d\xi)_{(0)}^+$. Для этого решается система (45). С учетом уравнения (16) и соотношения (4) находятся значения гидратонасыщенности $S_h^{(-)}$, газонасыщенности $S_g^{(-)}$, снегонасыщенности $S_i^{(-)}$ и значение $(dq/d\xi)^-$ на границе $\xi = \xi^{(0)}$ справа от нее. Затем при помощи выражений (23), (24) и (4) определяются значения насыщенностей фаз $S_h^{(+)}$, $S_g^{(+)}$, $S_w^{(+)}$ — гидрата, газа и воды соответственно — на границе $\xi = \xi^{(0)}$ слева от нее.

Численное решение задачи было реализовано методом стрельбы [23]. В процессе счета вместо $\xi_{(n)}$, $p_{(n)}$ и $q_{(n)}$ в выражения (41) и (42) подставляются текущие значения ξ , p и q , полученные интегрированием системы (45) для случая, когда образование гидрата происходит из воды и газа ($\xi^{(0)} \leq \xi \leq \xi_{(n)}$). Каждый вариант расчета прекращался при достижении ψ_1 нуля ($\psi_1(\xi_{(n)}, p_{(n)}, q_{(n)}) = 0$). «Пристрелка» по значению $\xi_{(d)}$ продолжалась до достижения с некоторой заданной точностью условия $\psi_2(\xi_{(n)}, p_{(n)}, q_{(n)}) = 0$, и соответствующие значения $\xi_{(d)}$, $\xi_{(n)}$, $p_{(d)}$ и $p_{(n)}$ принимались за искомые величины.

9. Результаты расчетов

Для параметров, определяющих свойства системы были приняты следующие значения: $\rho_i = 900$ кг/м³, $\rho_w = 1000$ кг/м³, $\rho_h = 910$ кг/м³, $c_g = 1650$ Дж/(кг·К), $c_i = 2090$ Дж/(кг·К), $c_w = 4200$ Дж/(кг·К), $c_h = 2200$ Дж/(кг·К), $\lambda_g = 0,03$ Вт/(м·К), $\lambda_i = 2$ Вт/(м·К), $\lambda_w = 0,56$ Вт/(м·К), $\lambda_h = 0,5$ Вт/(м·К), $l_{(iw)} = 3,3 \cdot 10^5$ Дж/кг, $G = 0,12$, $\mu_g = 10^{-5}$ Па·с, $k_g = 10^{-16}$ м², $R_g = 520$ Дж/(кг·К).

Поскольку образование гидрата происходит как в отрицательной, так и в положительной областях температур, то для параметров, входящих в формулу (6), и для удельной теплоты образования гидрата принимались следующие значения: при $T < 0$ °С: $T_{(s0)} = 263$ К, $p_{(s0)} = 1,86$ МПа, $T_* = 30$ К, $l_h^{(i)} = 1,5 \cdot 10^5$ Дж/кг; при $T > 0$ °С: $T_{(s0)} = 273$ К, $p_{(s0)} = 2,56$ МПа, $T_* = 10$ К, $l_h^{(w)} = 5 \cdot 10^5$ Дж/кг [3–5].

Исходные значения температуры, давления, снегонасыщенности, определяющие состояние массива, насыщенного газом, принимались соответственно равными $T_0 = 255 \text{ К}$ и $p_0 = 0,1 \text{ МПа}$, $S_{i0} = 0,3$, $T_e = 276 \text{ К}$, $p_e = 4 \text{ МПа}$.

На рис. 2 приведены распределение полей температуры, давления и насыщенностей гидрата, снега и воды в массиве. Здесь и далее правая часть рисунка представляет собой увеличенные фрагменты левой части рисунка. Из графика видно, что при переходе температуры через точку плавления льда ($0 \text{ }^\circ\text{C}$) на границе $\xi = \xi^{(0)}$ снег полностью исчезает, превращаясь в воду и частично переходя в состав гидрата, при этом гидратонасыщенность терпит скачок. На ближней границе ($\xi = \xi_{(n)}$) вода полностью переходит в состав гидрата, при этом гидратонасыщенность снова терпит скачок и согласно формуле (10) принимает максимальное значение $S_{h(e)} \approx 0,34$ в ближней зоне.

Распределения температуры, давления и насыщенности фаз (гидрата, снега и воды) в массиве при различных значениях проницаемости массива иллюстрируется на рис. 3. Из графика следует, что при увеличении проницаемости массива от 10^{-17} м^2 до 10^{-16} м^2 протяженность ближней зоны уменьшается, а зона, в которой происходит образование гидрата из газа и воды, расширяется. Поскольку, с ростом проницаемости, теплообмен происходит более интенсивно, то и максимальная температура, реализуемая в массиве, также растет.

Аналогичные распределения представлены на рис. 4 при различных значениях давления нагнетания газа p_e . Видно, что с ростом давления газа максимальная температура, реализуемая в пласте, растет. Это обусловлено повышением давления в массиве и соответствующим увеличением равновесной температуры гидратообразования. При этом

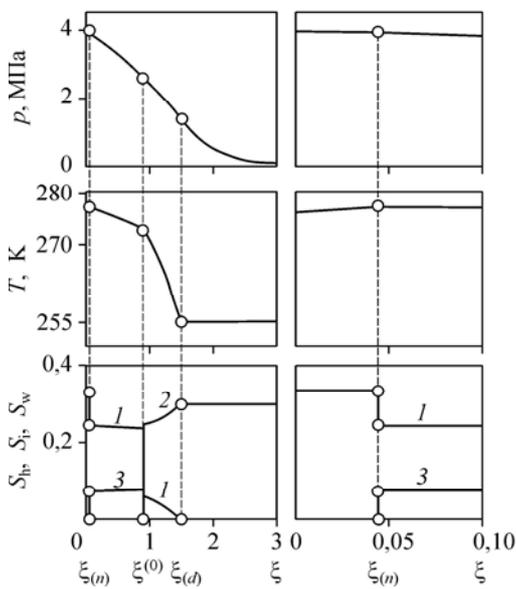


Рис. 2. Распределение температуры, давления и насыщенностей гидрата (1), снега (2) и воды (3) в массиве.

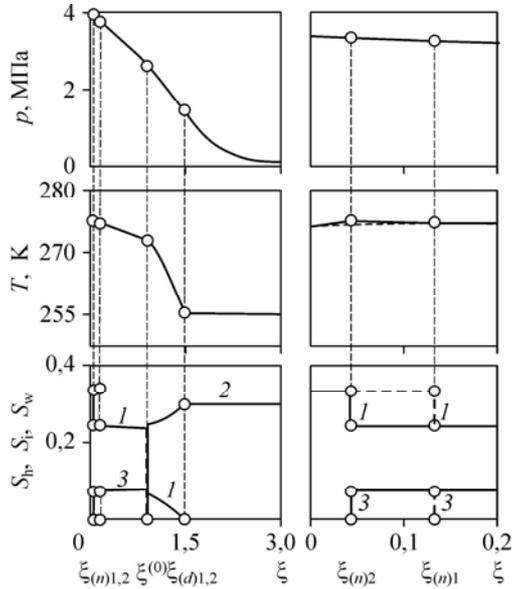


Рис. 3. Распределение температуры, давления и насыщенностей гидрата (1), снега (2), воды (3) в массиве при значениях проницаемости. $k = 10^{-17}$ (штриховая линия), $k = 10^{-16} \text{ м}^2$ (сплошная линия).

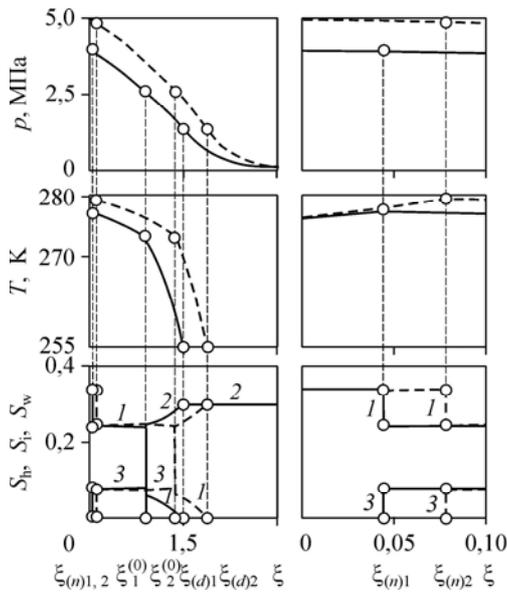


Рис. 4. Распределение температуры, давления и насыщенностей гидрата (1), снега (2) и воды (3) в массиве при значениях давления закачиваемого газа $p_e = 5$ (штриховая линия) и 4 МПа (сплошная линия).

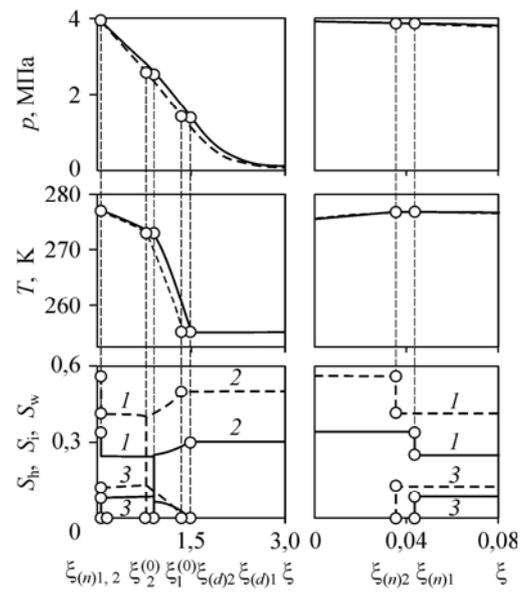
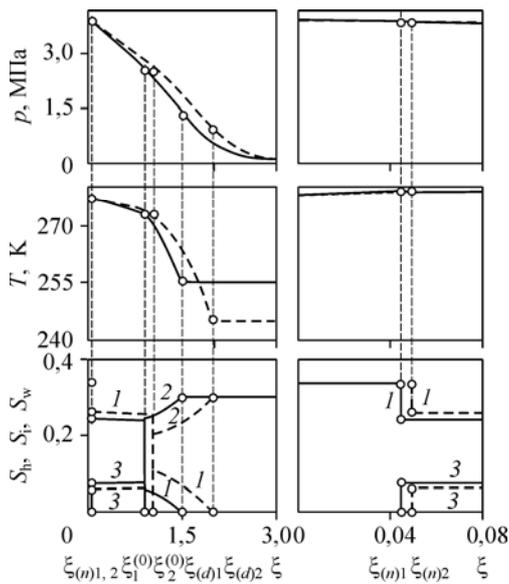


Рис. 5. Распределение температуры, давления и насыщенностей гидрата (1), снега (2) и воды (3) в массиве при начальных значениях снегонасыщенности $S_{i0} = 0,5$ (штриховая линия) и 0,3 (сплошная линия).

протяженность ближней области и области, насыщенной газом, гидратом и водой, увеличивается. Это объясняется тем, что повышается интенсивность подвода газа, и это, как следствие, приводит к росту гидратонасыщенности на ближней границе.

На рис. 5 представлены зависимости распределений температуры, давления и насыщенности от различных значений начальной снегонасыщенности массива. Показано, что с ростом исходной снегонасыщенности за счет гидратообразования сужается протяженность зоны, насыщенной водой, газом и гидратом. Это объясняется тем, что с ростом начальной снегонасыщенности в массиве при заданной интенсивности нагнетания газа увеличивается доля потребления газа, необходимая для образования гидрата, что в свою очередь приводит к более резкому снижению давления в массиве.



На рис. 6 иллюстрируется влияние начальной температуры массива на распределения температуры, давления и насыщенностей фаз. Видно, что уменьшение исходной температуры массива приводит к росту протяженности объемной зоны, при этом доля гидрата на ближней границе также растет.

Рис. 6. Распределение насыщенностей гидрата (1), снега (2) и воды (3) в массиве при начальной температуре массива $T_0 = 245$ (штриховая линия) и 255 К (сплошная линия).

Заключение

Рассмотрена теоретическая модель процесса нагнетания газа в снежный пласт, насыщенный тем же газом. Процесс сопровождается гидратообразованием при переходе через точку плавления льда. На основе построенных и физически непротиворечивых автомодельных решений, описывающих распределения основных параметров в массиве, а также их анализа установлено, что переход снега в массиве в гидратное состояние осуществляется в четыре этапа. Этим этапам соответствует образование четырех характерных зон, а именно: ближняя, насыщенная газом и гидратом, две промежуточные, в которых газ, гидрат и снег или вода находятся в состоянии фазового равновесия, и дальняя, заполненная газом и снегом. Показано, что при увеличении проницаемости массива протяженность ближней зоны уменьшается, при этом зона, в которой происходит образование гидрата из газа и воды, увеличивается. Образование более протяженной области, насыщенной газом, гидратом и водой, происходит в случае увеличения давления нагнетания газа и в низкотемпературных массивах, оно сопровождается ростом объемной доли гидрата на ближней границе. Установлено, что при увеличении исходной снегонасыщенности массива сужается протяженность объемной зоны, насыщенной водой, газом и гидратом.

Список литературы

1. Мельников В.П., Поденко Л.С., Нестеров А.Н., Драчук А.О., Молокитина Н.С., Решетников А.М. Эффект самоконсервации гидратов метана, полученных в «сухой воде» // Докл. АН. 2016. Т. 466, № 5. С. 554–558.
2. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.
3. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.
4. Егоров А.В., Нигматулин Р.И., Рожков А.Н. Переход глубоководных метановых пузырей в твердые гидратные формы. М.: Препринт ИПМех РАН. 2013. № 1038. 34 с.
5. Шагапов В.Ш., Чиглинцева А.С., Русинов А.А. О миграции одиночного газового пузырька в воде при образовании на его поверхности стабильной газогидратной пленки // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51, № 2. С. 63–70.
6. Rehder G., Brewer P.W., Peltzer E.T., Friederich G. Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean // Geophysical Research Letters. 2002. Vol. 29, No. 15. P. 21–24.
7. Чувилин Е.М., Козлова Е.В. Исследования формирования мерзлых гидратосодержащих пород // Криосфера Земли. 2005. Т. 9, № 1. С. 73–80.
8. Чувилин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидратов CO₂ в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли. 2009. Т. 13, № 3. С. 70–79.
9. Шагапов В.Ш., Хасанов М.К., Мусакаев Н.Г. Образование газогидрата в пористом резервуаре, частично насыщенном водой, при инъекции холодного газа // Прикл. механика и техн. физика. 2008. Т. 49, № 3. С. 462–472.
10. Шагапов В.Ш., Мусакаев Н.Г., Хасанов М.К. Нагнетание газа в пористый резервуар, насыщенный газом и водой // Теплофизика и аэромеханика. 2005. Т. 12, № 4. С. 645–656.
11. 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.
12. Шагапов В.Ш., Хасанов М.К., Гималтдинов И.К., Столповский М.В. Особенности разложения газовых гидратов в пористых средах при нагнетании теплового газа // Теплофизика и аэромеханика. 2013. Т. 20, № 3. С. 347–454.
13. Хасанов М.К. Исследование режимов образования газогидратов в пористой среде, частично насыщенной льдом // Теплофизика и аэромеханика. 2015. Т. 22, № 2. С. 255–266.
14. Хасанов М.К. Инъекция вскипающей углекислоты в пласт, сопровождающаяся замещением метана в гидрате двуокисью углерода // Прикладная математика и механика. 2016. Т. 80, вып. 5. С. 553–565.
15. Гималтдинов И.К., Хасанов М.К. Математическая модель образования газогидрата при инъекции газа в пласт, частично насыщенный льдом // Прикладная математика и механика. 2016. Т. 80, вып. 1. С. 80–90.
16. Нурисламов О.Р., Шагапов В.Ш. Нагнетание газа во влажную пористую среду с образованием газогидрата // Прикладная математика и механика. 2009. Т. 73, вып. 5. С. 809–823.
17. Цыпкин Г.Г. Течения с фазовыми переходами в пористых средах. М.: Физматлит, 2009. 232 с.

18. Цыпкин Г.Г. Математическая модель инъекции углекислого газа в пласт с образованием гидрата // Докл. АН. 2014. Т. 458, № 4. С. 422–425.
19. Шагапов В.Ш., Мусакаев Н.Г. Динамика образования и разложения гидратов в системах добычи, транспортировки и хранения газа. М.: Наука, 2016. 240 с.
20. Нигматуллин Р.И. Динамика многофазных сред: в 2 ч. М.: Наука, 1987. 464 с.
21. Нигматуллин Р.И., Шагапов В.Ш., Сыртланов В.Р. Автомодельная задача о разложении газогидратов в пористой среде при депрессии и нагреве // Прикл. механика и техн. физика. 1998. Т. 39, № 3. С. 111–118.
22. Басниев К.С., Кочина И.Н., Максимов В.М. Подземная гидромеханика. М.: Недра, 1993. 416 с.
23. Вержбицкий В.М. Численные методы (математический анализ и обыкновенные дифференциальные уравнения): учеб. пособие для вузов. М.: Высш. школа, 2001. 382 с.

Статья поступила в редакцию 5 апреля 2017 г.