

Г.Г. Каркашадзе, Ю.В. Харин

**ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В УГОЛЬНОМ ПЛАСТЕ
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
МЕТАНА И ЗАХОРОНЕНИЯ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ**

Технология захоронения парниковых газов в породных массивах уже вышла за пределы лабораторных исследований и в виде пилотных проектов находит практическое применение. Еще в 1996 году в Норвегии при разработке газового месторождения на шельфе Северного моря была начата масштабная реализация этой технологии [1]. Такая необходимость была обусловлена тем, что в состав добываемого природного газа входит около 10 % диоксида углерода, выбросы которого в атмосферу законодательно ограничены. Технология предусматривает сепарацию диоксида углерода и последующее его нагнетание в пористый песчаный массив на глубине 800 м под морским дном. В течение пяти лет законсервировано около пяти миллионов тонн CO_2 и, как показывают результаты регулярного сейсмического мониторинга, резервуар шириной 1,7 км не проявляет признаков утечки.

В практике опробована технология нагнетания диоксида в истощенные нефтяные пласты с целью интенсификации добычи нефти. Известен положительный практический опыт продления эксплуатации истощенных месторождений почти на 15 лет при одновременном захоронении двуокиси углерода в гидроизолированных геологических формациях [2].

Огромным природным потенциалом обладают угольные и породные массивы, суммарный объем которых многократно превышает все известные возможности захоронения парниковых газов, включая истощенные нефтяные и газовые месторождения. Пригодные для захоронения нерабочие угольные пласты и пористые породные массивы расположены на глубине 700 м и более, при пра-

вильном использовании могут представлять надежное хранилище парниковых газов на сотни лет и более [3].

В последние годы отечественные и зарубежные исследовательские центры все больше внимания уделяют исследованию потенциала нерабочих угольных пластов и породных массивов, пригодных для утилизации парниковых газов, особенно тех, которые образуются при производстве энергии на тепловых электростанциях и энергетических заводах. Физической основой технологии является уникальное свойство углекислого газа сорбироваться в объеме структуры угля. К тому же, важным фактором экономической целесообразности является то, что в газоносных угольных пластах осуществляется замещение диоксидом углерода сорбированного метана с возможностью его дальнейшего использования. Таким образом, процесс захоронения парниковых газов реализуется комплексно вместе со способом промысловой добычи метана.

В настоящее время широкое использование этой перспективной технологии сдерживается малой изученностью технологических возможностей, реализация которых требует глубокого знания физики процессов сорбции парниковых газов в породных массивах. В данной работе представлена теоретическая модель, учитывающая основные физические законы сорбции диоксида углерода и десорбции метана в угольных пластах и предназначенная для прогноза ожидаемых технологических показателей при практической реализации технологии захоронения парниковых газов.

Поровая структура угля определяется типом угля и его генезисом. В соответствии с классификацией Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC), поры классифицируются, как макропоры (>50 нм), промежуточные (мезопоры размером $2-50$ нм) и микропоры (<2 нм). Соответственно, для достоверного описания процессов массопереноса используют модель, выделяющую, по крайней мере, три уровня детализации порового пространства (таблица) [4].

Модельное представление угля при трех уровнях детализации порового пространства представлено на рисунке.

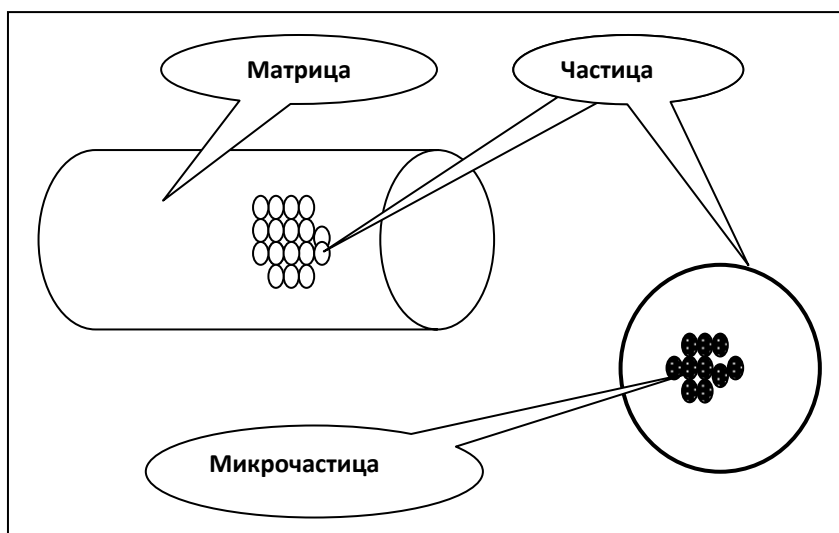
Для математического моделирования процессов диффузии и фильтрации газа в угле сделаны следующие предположения:

1. *Первый иерархический уровень моделирования.* Матрица угля образует цилиндрическую ячейку, окруженную трещинами. Она

включает в себя частицы одинакового радиуса, между которыми есть открытые трещины (макропоры, размеры

Уровни детализации порового пространства и процессы массопереноса

	Типы частиц и пор	Размеры пор, нм	Процессы массопереноса	Уравнения, описывающие массоперенос
1	Микрочастица (микропоры)	менее 2	Диффузия Кнудсена	Уравнение диффузии Фика
2	Частица (мезопоры)	2...50	Диффузия Кнудсена, вязкий поток, вызываемый диффузией	Уравнение диффузии Фика с переменным коэффициентом диффузии
3	Матрица (макропоры)	более 50	Течение через макропоры и открытые трещины	Уравнения фильтрации Дарси



Модельное представление угля

пор более 50 нм).). Течение газа или жидкости через макропоры и открытые трещины описывается уравнением фильтрации Дарси.

2. Второй иерархический уровень моделирования. Частицы состоят из пористых микрочастиц, пространство между которыми создает мезопористость (размеры пор 2-50 нм). Процесс массопереноса описывается диффузией Кнудсена для вязкого потока. Ис-

пользуется уравнение диффузии Фика с переменным коэффициентом диффузии.

3. *Третий иерархический уровень моделирования.* Массоперенос в микрочастицах (размеры пор менее 2 нм) описывается диффузией Кнудсена. Используется уравнение диффузии Фика с постоянным коэффициентом диффузии.

При моделировании полагается:

- микropopopы в образце угля имеют одинаковые размеры;
- равновесие между газовой фазой и адсорбированной фазой устанавливается мгновенно.

Представленные процессы описываются следующими фундаментальными уравнениями.

На первом иерархическом уровне моделирования течение газа через макропоры и открытые трещины описывается дифференциальным уравнением закона сохранения массы, которое в одномерном случае имеет вид

$$\varepsilon_1 \frac{\partial(C_{1,i})}{\partial t} - \frac{\partial(C_{1,i}u_{1,i})}{\partial x} + J_{1-2,i} = 0, (i = 1, 2, \dots, n_1); \quad (1)$$

где $C_{1,i}$ – масса i -го газа в единице объема на первом иерархическом уровне моделирования, кг/м³;

$$C_{1,i} = \mu_i \frac{P_{1,i}}{RT}, \quad (2)$$

Примечание: здесь и далее подстрочный индекс «1» относится к первому иерархическому уровню моделирования.

μ_i – молярная масса газа, кг/моль; $P_{1,i}$ – парциальное давление i – того газа, Па; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль·К); T – абсолютная температура газа, К; n_1 – количество газовых компонент; $u_{1,i}$ – скорость фильтрации компонент газа на первом уровне моделирования определяется законом Дарси, м/с;

$$u_{1,i} = \frac{k_{1,i}}{\mu_i^0} \frac{\partial P_{1,i}}{\partial x}; \quad (3)$$

$k_{1,i}$ – проницаемость i – той компоненты газа в угле, м²; μ_i^0 – динамическая вязкость i -того газа, Па·с; ε_1 – пористость, обусловленная открытыми макропорами и трещинами на первом уровне моделирования; $J_{1-2,i}$ – параметр массообмена i -той компоненты газа между первым и вторым иерархическими уровнями моделирования (между

макропорами и мезопорами) в пересчете на единицу объема угля, кг/(м³·сек).

Величина пористости и проницаемости, связанной с трещинами может меняться в процессе выделения/поглощения газа из-за набухания и усадки угля. Для оценки этих параметров в условиях напряженного состояния можно использовать модель, в соответствии с которой связь между трещиноватой пористостью ε_1 и эффективными горизонтальными напряжениями σ задается уравнением:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 e^{-c_f(\sigma - \sigma_0)}; \quad (4)$$

где ε_0 – начальная трещиноватая пористость; c_f – сжимаемость трещины, Па⁻¹; σ_0 – начальное напряжение, Па.

Превышение эффективных горизонтальных напряжений σ над начальными напряжениями σ_0 вследствие изменения давления газа в порах и усадки/набухания определяется зависимостью [5]:

$$\sigma - \sigma_0 = -\frac{\nu}{1-\nu}(P - P_0) + \frac{E}{3(1-\nu)} \sum_{i=1}^N \alpha_i (C_{1,i} - C_{1,i,0}); \quad (5)$$

ν – коэффициент Пуассона угля; E – модуль деформации угля, Па; α_i – матрица коэффициентов набухания/усадки угля вследствие сорбции/десорбции i -той компоненты газа, м³/кг; P – давление газов в поре, представляющее сумму парциальных давлений всех газов, Па:

$$P = \sum_{i=1}^{n1} P_{1,i} . \quad (6)$$

P_0 – начальное давление газов в поре, Па.

С использованием многокомпонентной изотермы Ленгмюра молярный сорбционный объем $C_{\mu i}$ i -го газа в угле составляет

$$C_{\mu i} = \frac{V_{Li} P_{1,i} b_i}{1 + \sum_{i=1}^N P_{1,i} b_i}, \text{ кг/м}^2, \quad (7)$$

где V_{Li} – объем Ленгмюра компоненты i -того газа, кг/м³; b_i – постоянная Ленгмюра i -го газа, Па⁻¹; C_{1i0} – начальный молярный сорбционный объем i -го газа в угле, кг/м².

Проницаемость, обусловленная трещинами, может быть получена из следующего соотношения [5]:

$$\frac{k_{1,i}}{k_{1,i,0}} = \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} \right)^3 \quad (8)$$

где $k_{1,i,0}$ – начальная проницаемость угля при напряжении σ_0 .

На втором иерархическом уровне моделирования диффузия в мезопорах в пределах сферической частицы в постановке полярно-симметричной задачи описывается следующим уравнением диффузии:

$$\varepsilon_2 \frac{\partial(C_{2,i})}{\partial t} - \frac{1}{R^2} \frac{\partial(R^2 N_{2,i})}{\partial R} - J_{1-2,i} + J_{2-3,i} = 0, (i = 1, 2, \dots, n_2); \quad (9)$$

где ε_2 – мезопористость; $C_{2,i}$ – масса i -го газа в единице объема на втором иерархическом уровне моделирования, кг/м³; $N_{2,i}$ – диффузионный поток в мезопоре, кг/(м²·с); $J_{2-3,i}$ – коэффициент массообмена между вторым и третьим иерархическими уровнями (между микропорами и мезопорами); n_2 – количество компонент на втором уровне моделирования.

Диффузионный поток в мезопоре может быть определен, как

$$[N_{2,i}] = -[B_2]^{-1} \frac{\partial[C_{2,i}]}{\partial R};$$

где $[L_{2,i}]$ – матрица мезоскопических коэффициентов диффузии, определяемая, как обратная матрица эффективных коэффициентов диффузии $[B_2]^{-1}$, состоящая из следующих элементов (5):

$$[B_2]^{-1}(i, j) = \begin{cases} \frac{1}{D_{2i}} + \sum_{k=1}^{nc} \frac{y_k}{D_{2ik}}; (i = j; i = 1, 2, \dots, n_2); \\ -\frac{y_i}{D_{2ij}}; (i \neq j; i = 1, 2, \dots, n_2); \end{cases}$$

D_{2i} – коэффициент Кнудсеновской диффузии i -го компонента; y_i – мольное содержание i -того компонента; D_{2ij} – коэффициент взаимной диффузии между компонентами i и j .

Краевые условия задачи:

- задана начальная концентрация i -того газа в мезопоровом пространстве

при $t = 0$ $C_{2,i} = C_{2,i,0}$;
 - в центре частицы вследствие симметрии диффузионного переноса не происходит:

$$\text{при } R=0, \frac{\partial C_{2,i}}{\partial R} = 0; (R < 0 < R_2);$$

- на поверхности частицы:

$$\text{при } R=R_2, C_{2,i} = C_{1,i};$$

На третьем иерархическом уровне моделирования диффузия газа в микропору через микрочастицу может быть описана уравнением:

$$\varepsilon_3 \frac{\partial(C_{3,i})}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 N_{3,i})}{\partial r} - J_{2-3,i} = 0, (i = 1, 2, \dots, n_3);$$

где ε_3 – микропористость; $C_{3,i}$ – масса i -го газа в единице объема на третьем иерархическом уровне моделирования, кг/м³; $N_{3,i}$ – диффузионный поток в микропоре, кг/(м²·с); $J_{2-3,i}$ – коэффициент массообмена между вторым и третьим иерархическими уровнями (между микропорами и мезопорами); $J_{2-3,i}$ – коэффициент массообмена между вторым и третьим иерархическими уровнями (между микропорами и мезопорами); n_3 – количество компонент на третьем уровне моделирования.

Краевые условия задачи:

$$\text{при } t=0: C_{3,i} = C_{3,i,0}; (r < 0 < r_3);$$

$$\text{при } r=0, \frac{\partial C_{3,i}}{\partial r} = 0;$$

$$\text{при } r=r_3: C_{3,i} = I_{3,i}(P); (i = 1, 2, \dots, n_3);$$

где $I_{3,i}(P)$ – постоянная сорбционного равновесия, которая может быть найдена из модели сорбционной изотермы; $N_{3,i}$ – поверхностный диффузионный поток в микрочастице.

В соответствии с теорией Стефана – Максвелла, микропоровый диффузионный поток может быть представлен, как

$$[N_{3,i}] = -[B_3]^{-1} [\Gamma] \frac{\partial [C_{3,i}]}{\partial r} = -[L_3] \frac{\partial [C_{3,i}]}{\partial r}$$

Обратная матрица эффективных коэффициентов диффузии $[B_3]^{-1}$, имеет элементы:

$$[B_3]^{-1}(i, j) = \begin{cases} \frac{1}{D_{iV}^S} + \sum_{k \neq i} \frac{\theta_k}{D_{3ik}^e}; & (i = j; i = 1, 2, \dots, n_3); \\ -\frac{\theta_i}{D_y^S}; & (i \neq j; i = 1, 2, \dots, n_3); \end{cases}$$

где ϑ_i - частичное поверхностное покрытие; $[L]$ – матрица термодинамических коэффициентов; D_{iV}^S и D_y^S - коэффициент диффузии между компонентами i и j , соответственно.

Описанная модель позволяет осуществлять компьютерное моделирование процесса замещения метана диоксидом углерода и азотом и на этой основе выбирать рациональные технологические режимы нагнетания парниковых газов в угольные пласты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов Р. Похороны глобального потепления. 2005 № 10 "В МИРЕ НАУКИ" (Scientific American)
2. Резник Г. Извлечение неизвлекаемого. 2007 №2. Нефть. ТЭК. Киев.
3. Лотош В.Е. Экология природопользования. – Екатеринбург: 2007. – 554 с.
4. Физико-химия газодинамических явлений в шахтах. Коллективная монография. В.В. Ходот, М.Ф. Яновская, Ю.С. Премыслер, Б.М. Иванов и др. – М.: Наука, 1972., 138 с.
5. A Dynamic Multi-component Transport Model for CO2 Enhanced Coalbed Methane Recovery. X.R. Wei, G.X. Wang, P. Massarotto, S.D. Golding, and V. Rudolph. Papers of International coalbed methane symposium, May 21-25, 2007. **IMAB**

Коротко об авторах

Каркашадзе Г.Г. – доктор технических наук, профессор,
Харин Ю.В. –
Московский государственный горный университет.

