

УДК 004.94:519.63:532.5

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАКАЧКИ
УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ПЛАСТ С МЕТАНОМ И ВОДОЙ С
УЧЁТОМ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТА УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА**© 2024 Н. Г. Мусакаев^a, С. Л. Бородин^b

*Тюменский филиал Института теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН,
ул. Таймырская, 74, г. Тюмень 625026, Россия*

E-mails: ^amusakaev68@yandex.ru, ^bS.L.Borodin@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.06.2024 г.; после доработки 21.11.2024 г.;
принята к публикации 11.12.2024 г.

Увеличение концентрации углекислого газа в атмосфере, вызванное сжиганием топлива, негативно сказывается на текущей биосфере Земли. Одним из способов избавиться от избытка диоксида углерода в атмосфере является его улавливание и хранение. Предлагаются различные методы долгосрочного хранения диоксида углерода, в том числе в различных геологических формациях в газогидратной форме, так как газовые гидраты обладают рядом уникальных свойств, например, есть возможность стабильного хранения достаточно большого количества газа в малом объёме при относительно небольшом давлении. Одним из объектов для создания подземных хранилищ диоксида углерода являются истощённые месторождения природного газа, так как они хорошо изучены, известны характеристики пластов, их геометрические размеры, а также имеются пробурённые скважины. Для изучения закономерностей процесса формирования подземного газогидратного хранилища углекислого газа в статье представлена математическая модель процесса закачки диоксида углерода в зонально-неоднородный пористый пласт, изначально насыщенный метаном и водой, сопровождающегося образованием газогидрата. В отличие от предыдущих работ математическая модель дополнительно учитывает ряд факторов: растворимость углекислого газа в воде, зональную неоднородность пласта, теплообмен рассматриваемой области пористой среды с окружающими непроницаемыми для вещества породами, фильтрацию воды и газа. Построены численные решения задачи, описывающие распределения параметров (давления, температуры, насыщенности гидратом углекислого газа) в пласте.

Ключевые слова: математическая модель, захоронение углекислого газа, многофазная фильтрация, образование газового гидрата.

DOI: 10.33048/SIBJIM.2024.27.404

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы чрезмерные выбросы парниковых газов, в том числе и диоксида углерода, приводят к увеличению их концентрации в атмосфере, что негативным образом влияет на устойчивое развитие как природы, так и общества [1]. Измерения, собранные в погодной обсерватории на Мауна-Лоа, показывают рост средней концентрации атмосферного углекислого газа с 316 ppmv в марте 1958 г. до 427 ppmv в апреле 2024 г. (примерно на 35 %) [2]. Изучение ледяных кернов в Восточной Антарктиде, где возраст льда достигает 800 тыс. лет, показало, что концентрация диоксида углерода изменялась в пределах от 180 до 210 ppmv во время ледниковых периодов и в пределах от 280 до 300 ppmv в более тёплые периоды. Однако в настоящее время наблюдается быстрый беспрецедентный рост и по скорости прироста, и по достигнутой величине концентрации CO₂. Подходящим способом избавиться от избытка диоксида углерода в атмосфере является его секвестрация [3]. В настоящее время технология

секвестрации в основном включает три метода: захоронение CO_2 в геологических формациях, морская секвестрация и карбонизация минералов [4]. Карбонизация минералов представляет собой преобразование CO_2 в твёрдую неорганическую угольную кислоту. Однако из-за высокой стоимости, негативного воздействия на окружающую среду карбонизация минералов была исключена из крупномасштабного внедрения [5]. Растворение углекислого газа в океане не является приемлемым методом, т. к. может привести к непредсказуемым экологическим проблемам, например, если большое количество CO_2 попадает в океан, то это может привести к снижению pH морской воды и нанести ущерб морским экосистемам [6]. Геологическое хранение диоксида углерода в настоящее время является одним из наиболее приемлемых вариантов для крупномасштабного сокращения выбросов CO_2 во всём мире [5, 7–9]. И хотя возможная утечка CO_2 в атмосферные/морские системы представляет опасность для окружающей среды, простая концепция и большой объём хранения делают подземный способ хранения диоксида углерода перспективным [10]. Предлагаются различные методы долгосрочного хранения диоксида углерода, в том числе хранение CO_2 в различных геологических формациях в газогидратной форме [11, 12]. При одинаковых термобарических условиях в единице объёма газового гидрата содержится значительно больше газа, чем в свободном состоянии (до некоторых высоких значений давления), поэтому в газогидратной форме можно хранить большое количество диоксида углерода при относительно низких давлениях [13, 14]. Также газовые гидраты, как и многолетнемерзлые породы, могут препятствовать выходу газа в атмосферу [15].

Ещё закачка углекислого газа в пласт может быть применена для решения задачи добычи газа из газогидратных месторождений [16–19]. Возможно замещение метана в составе гидрата углекислым газом, т. к. гидрат углекислого газа термодинамически более стабилен, чем гидрат метана при одинаковых параметрах [20]. В работах [21, 22] возможность замещения CO_2 - CH_4 подтверждается экспериментами, кроме того, показано, что процесс замещения может происходить в присутствии как газообразного, так и жидкого диоксида углерода.

Исследование процесса образования газового гидрата в пористой среде при закачке газа в пласт представлено в ряде работ [10, 23–28]. В этих работах показано, что в зависимости от исходного термодинамического состояния системы «пористая среда — насыщающий флюид» и интенсивности закачки газа в пористой среде возможно формирование трёх характерных зон: ближней, примыкающей к границе нагнетания газа зоны (насыщена газом и его гидратом); дальней невозмущённой зоны (поры пласта в этой зоне заполнены газом и водой) и промежуточной зоны, в которой газ, вода и газогидрат находятся в состоянии фазового равновесия. В существующих математических моделях процесса образования газогидрата при закачке газа в пласт не учитывается растворимость газа в воде. Такое допущение вполне приемлемо, если в пласт закачивается метан, растворимость которого в воде очень мала. Для углекислого газа такое допущение является неприемлемым, т. к. диоксид углерода хорошо растворим в воде, причём его растворимость с увеличением давления растёт. Также, как правило, рассматривается закачка газа в однородный пласт. Но в природных условиях пористые коллекторы редко бывают однородными. Может присутствовать зональная неоднородность, при которой пласт состоит из нескольких зон различной проницаемости. Проницаемость пористого пласта является одним из факторов, который определяет эффективность подземного газогидратного хранения углекислого газа [29]. Также необходимо учесть теплоотдачу от пористого коллектора в выше- и нижележащие горные породы, так как образование газогидратов сопровождается выделением тепла, и внешний теплообмен может существенным образом сказаться на термодинамических параметрах в пласте.

Для принятия эффективных технологических и инженерных решений создания подземных газогидратных хранилищ диоксида углерода необходимы исследования, в том числе, и теоретические [10, 30, 31]. В работе представлена математическая модель процесса закачки углекислого газа в пористый пласт, насыщенный метаном и водой, с учётом образования газового гидрата CO_2 . Данная модель дополнительно учитывает растворимость углекислого газа в

воде, зональную неоднородность пласта, теплообмен рассматриваемой области пористой среды с окружающими горными породами, фильтрацию и газа, и воды.

1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Пусть пористый пласт высотой H и радиусом R_c в начальный момент времени насыщен метаном и водой, давление p_0 и температура T_0 которых соответствуют условиям стабильного существования гетерогенной смеси газа и воды, пласт состоит из двух зон с различной проницаемостью (k_{01} и k_{02}) и окружён непроницаемыми для флюидов (газожидкостная смесь, газовая и жидкая фазы) горными породами, с которыми учитывается теплообмен за счёт теплопроводности (рис. 1). Через скважину радиуса r_w при постоянном давлении p_{inj} в пласт закачивается углекислый газ с постоянной температурой T_{inj} . При этом T_{inj} ниже равновесной температуры образования гидрата углекислого газа для давления p_{inj} , следовательно, термодинамические условия в пористой среде после начала закачки углекислого газа в пласт допускают образование его гидрата.

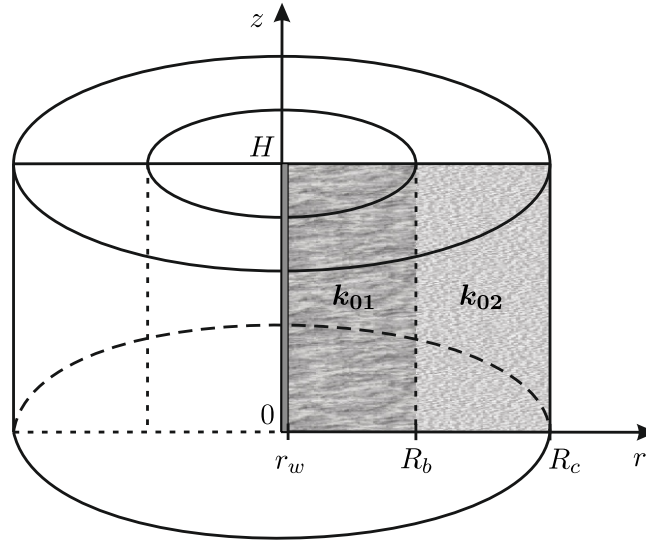


Рис. 1. Схематичное представление постановки задачи

Окружающие непроницаемые породы не представлены на рис. 1, их толщина подбирается при расчётах, чтобы температурные возмущения не доходили до внешних границ; таким образом учитывается внешний теплообмен пласта с окружающими горными породами за счёт теплопроводности. Задача рассматривается в двумерной (радиальная ось r и вертикальная ось z), осесимметричной (вокруг оси z) постановке.

Начальные условия в пористом пласте запишем следующим образом:

$$t = 0, r_w \leq r \leq R_c, 0 \leq z \leq H : \quad p = p_0, \quad T = T_0, \quad S_l = S_{w0}, \quad S_g = 1 - S_{w0},$$

$$S_{hcd} = 0, \quad \omega_{g(M)} = 1, \quad \omega_{g(CD)} = 0, \quad \omega_{l(W)} = 1, \quad \omega_{l(CD)} = 0,$$

$$r_w \leq r \leq R_b, 0 \leq z \leq H : \quad k_0 = k_{01}. \quad R_b < r \leq R_c, 0 \leq z \leq H : \quad k_0 = k_{02}.$$

Начальные условия в окружающих непроницаемых породах:

$$t = 0, \quad r \notin [r_w, R_c], \quad z \notin [0, H] : \quad T = T_0, \quad k = 0.$$

Условия на границе закачки углекислого газа:

$$t > 0, r = r_w, 0 \leq z \leq H : \quad p = p_{inj} > p_0, \quad T = T_{inj}, \quad S_g = 1, \quad \omega_{g(CD)} = 1.$$

Условия на внешних границах непроницаемых горных пород:

$$\partial T / \partial r = 0, \quad \partial T / \partial z = 0, \quad \partial p / \partial r = 0, \quad \partial p / \partial z = 0.$$

Выше и далее нижними индексами sk , l , g и hcd отмечены параметры, относящиеся к скелету пористой среды, жидкости, газу и гидрату углекислого газа, соответственно; нижние индексы в скобках (W) , (M) , (CD) относятся к компонентам воды, метана и диоксида углерода, соответственно. t — время, с; r и z — радиальная и вертикальная координаты, м; r_w — радиус скважины, м; R_b — радиус первой зоны, м; R_c — радиус пласта, м; H — высота пласта, м; p — давление, Па; T — температура, К; S_i — насыщенность пор i -ой фазой; S_{w0} — исходная водонасыщенность; $\omega_{i(\alpha)}$ — массовое содержание в i -ой фазе компоненты α ; $\mathbf{k}_0$ — тензор абсолютной проницаемости пористой среды, использование тензора позволяет учитывать анизотропию пласта, м².

При математическом моделировании положим, что вода может входить в состав как жидкой, так и газогидратной фазы; метан присутствует только в газовой фазе; диоксид углерода может находиться в газообразном состоянии (углекислый газ), входить в состав гидрата CO_2 , а также присутствовать в растворённом виде в воде. Примем следующие допущения: температуры всех фаз в некотором бесконечно малом объёме системы совпадают (рассматривается однотемпературная модель); капиллярные эффекты не учитываются; пренебрегается растворением метана в воде, а также испарением воды в газовую фазу; пористость пласта постоянна; скелет пористой среды и гидрат углекислого газа несжимаемы и неподвижны; газовый гидрат является двухкомпонентной системой с постоянными массовыми долями компонент (углекислый газ и вода); объём жидкости при растворении в ней углекислого газа не меняется; фазовые переходы происходят в равновесном режиме [32, 33].

Для вышеописанной постановки задачи запишем уравнения сохранения масс компонент в различных фазах [31, 34, 35]:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\omega_{g(M)} \rho_g \phi S_g) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \omega_{g(M)} \rho_g \phi S_g (v_g)_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\omega_{g(M)} \rho_g \phi S_g (v_g)_z) = 0, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\omega_{g(CD)} \rho_g \phi S_g) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \omega_{g(CD)} \rho_g \phi S_g (v_g)_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\omega_{g(CD)} \rho_g \phi S_g (v_g)_z) = \\ = J_{hcd(CD) \rightarrow g(CD)} + J_{l(CD) \rightarrow g(CD)}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\omega_{l(W)} \rho_l \phi S_l) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \omega_{l(W)} \rho_l \phi S_l (v_l)_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\omega_{l(W)} \rho_l \phi S_l (v_l)_z) = J_{hcd(W) \rightarrow l(W)}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\omega_{l(CD)} \rho_l \phi S_l) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \omega_{l(CD)} \rho_l \phi S_l (v_l)_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\omega_{l(CD)} \rho_l \phi S_l (v_l)_z) = J_{g(CD) \rightarrow l(CD)}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\omega_{hcd(W)} \rho_{hcd} \phi S_{hcd}) = J_{l(W) \rightarrow hcd(W)}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\omega_{hcd(CD)} \rho_{hcd} \phi S_{hcd}) = J_{g(CD) \rightarrow hcd(CD)}, \quad (6)$$

$$S_g + S_l + S_{hcd} = 1, \quad \sum_{\alpha} \omega_{i(\alpha)} = 1, \quad J_{j(\alpha) \rightarrow i(\alpha)} = -J_{i(\alpha) \rightarrow j(\alpha)}. \quad (7)$$

Здесь ρ_i — плотность i -ой фазы, кг/м³; ϕ — пористость пласта; $(v_i)_r$ и $(v_i)_z$ — скорость i -ой фазы в направлении оси r и z , соответственно, м/с; $J_{j(\alpha) \rightarrow i(\alpha)}$ — интенсивность перехода массы компоненты α из j -ой фазы в i -ую, кг/(м³·с).

В качестве закона движения примем закон фильтрации Дарси, который может быть записан следующим образом [32]:

$$\phi S_i (v_i)_r = -\frac{k_{ri}}{\mu_i} k_r \frac{\partial p}{\partial r}, \quad \phi S_i (v_i)_z = -\frac{k_{ri}}{\mu_i} k_z \left(\frac{\partial p}{\partial z} + \rho_i g \right), \quad (8)$$

где k_{ri} — относительная фазовая проницаемость для i -ой фазы; μ_i — динамическая вязкость i -ой фазы, Па·с; k_r и k_z — абсолютная проницаемость пористой среды в направлении оси r и z , соответственно, м²; g — значение ускорения свободного падения, м/с².

Относительные фазовые проницаемости определяются следующим образом [25, 32, 36]:

$$k_{rg} = \begin{cases} 0, & 0 \leq S_g \leq 0.1, \\ \left(\frac{S_g - 0.1}{1 - 0.1} \right)^{3.5} (4 - 3S_g), & 0.1 < S_g \leq 1, \end{cases} \quad k_{rl} = \begin{cases} 0, & 0 \leq S_l \leq 0.2, \\ \left(\frac{S_l - 0.2}{1 - 0.2} \right)^{3.5}, & 0.2 < S_l \leq 1. \end{cases}$$

Для расчёта абсолютной проницаемости пористой среды, содержащей газовый гидрат, можно использовать следующее уравнение [36–40]:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0(1 - S_{hcd})^N, \quad N \geq 0,$$

где $\mathbf{k}_0$ — абсолютная проницаемость пористой среды при отсутствии газогидрата, м². Показатель степени N зависит от типа заполнения газогидратом пористой среды, в расчётах будем принимать $N = 8$, так как при таком значении проницаемость наиболее близка к экспериментальным точкам, представленным в [40].

Для газовой фазы используется следующее уравнение состояния:

$$p = z_g \rho_g R_g T, \quad (9)$$

где z_g — коэффициент сжимаемости газа; $R_g = R/M_g$ — удельная газовая «постоянная», этот параметр может изменяться в зависимости от состава газовой фазы, Дж/(кг·К); R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); M_g — молярная масса газа, кг/моль.

Для коэффициента сжимаемости газа используется уравнение Латонова—Гуревича [41]:

$$z_g = (0.4 \lg(T/T_{cr}) + 0.73)^{p/p_{cr}} + 0.1p/p_{cr},$$

где T_{cr} и p_{cr} — критические температура и давление газа, соответственно, которые для рассматриваемой смеси газов можно рассчитать из следующих выражений

$$T_{cr} = \chi_{g(M)} T_{cr(M)} + \chi_{g(CD)} T_{cr(CD)}, \quad p_{cr} = \chi_{g(M)} p_{cr(M)} + \chi_{g(CD)} p_{cr(CD)},$$

где $T_{cr(\alpha)}$ и $p_{cr(\alpha)}$ — критические температура и давление компоненты α газовой фазы; $\chi_{g(\alpha)}$ — мольная доля компоненты α в газовой фазе.

Используя уравнения (1)–(9), можно получить следующие выражения для расчёта давления (10), массовой доли метана (11) и углекислого газа (12) в газовой фазе, насыщенности жидкостью (13) и насыщенностью газом (14):

$$\begin{aligned} \frac{S_g}{z_g \rho_g R_g T} \frac{\partial p}{\partial t} = & S_g \left(\frac{1}{z_g} \frac{\partial z_g}{\partial t} + \frac{1}{R_g} \frac{\partial R_g}{\partial t} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} \right) - \frac{S_l}{\rho_l} \frac{\partial \rho_l}{\partial t} + \\ & + \frac{1}{\phi \rho_g} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} k_r \frac{\partial p}{\partial r} \right) + \frac{1}{\phi \rho_g} \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} k_z \left(\frac{\partial p}{\partial z} + \rho_g g \right) \right) + \\ & + \frac{1}{\phi \rho_l} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} k_r \frac{\partial p}{\partial r} \right) + \frac{1}{\phi \rho_l} \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} k_z \left(\frac{\partial p}{\partial z} + \rho_l g \right) \right) + \\ & + \frac{\partial S_{hcd}}{\partial t} \left(1 - \omega_{hcd(CD)} \frac{\rho_{hcd}}{\rho_g} - \omega_{hcd(W)} \frac{\rho_{hcd}}{\rho_l} \right) + J_{g(CD) \rightarrow l(CD)} \left(\frac{1}{\phi \rho_l} - \frac{1}{\phi \rho_g} \right), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\omega_{g(M)} \rho_g S_g) = \frac{1}{\phi} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \omega_{g(M)} \rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} k_r \frac{\partial p}{\partial r} \right) + \frac{1}{\phi} \frac{\partial}{\partial z} \left(\omega_{g(M)} \rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} k_z \left(\frac{\partial p}{\partial z} + \rho_g g \right) \right), \quad (11)$$

$$\omega_{g(CD)} = 1 - \omega_{g(M)}, \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \rho_l \frac{\partial S_l}{\partial t} = & \frac{1}{\phi} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} k_r \frac{\partial p}{\partial r} \right) + \frac{1}{\phi} \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} k_z \left(\frac{\partial p}{\partial z} + \rho_l g \right) \right) - \\ & - S_l \frac{\partial \rho_l}{\partial t} - \omega_{hcd(W)} \rho_{hcd} \frac{\partial S_{hcd}}{\partial t} + \frac{1}{\phi} J_{g(CD) \rightarrow l(CD)}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$S_g = 1 - S_l - S_{hcd}. \quad (14)$$

Насыщенность гидратом углекислого газа рассчитывается по методике, которая будет подробно описана далее во втором разделе.

Для расчёта массовой концентрации углекислого газа в воде в зависимости от парциального давления углекислого газа и температуры используются следующие уравнения [42]:

$$\begin{aligned} K_H^{CD} = & (B_1 + B_2 (T - T_0)) B_3, \quad \chi_{l(CD)} = \frac{p_{g(CD)}}{K_H^{CD}}, \\ \omega_{l(CD)} = & \frac{\chi_{l(CD)} M_{(CD)}}{M_{(W)}} \left(1 + \frac{\chi_{l(CD)} M_{(CD)}}{M_{(W)}} - \chi_{l(CD)} \right)^{-1}, \end{aligned} \quad (15)$$

где $B_1 = 70$ МПа, $B_2 = 3.38$ МПа/С, $B_3 = 10^6$, $T_0 = 273.15$ К. $p_{g(CD)}$ — парциальное давление углекислого газа в газовой фазе, Па; $\chi_{l(CD)}$ — мольная доля диоксида углерода в воде; $M_{(CD)}$ и $M_{(W)}$ — молярная масса диоксида углерода и воды, соответственно, кг/моль.

Массовая доля воды в жидкости может быть найдена из выражения

$$\omega_{l(W)} = 1 - \omega_{l(CD)}.$$

Используя уравнение сохранения массы (4), а также сделанные допущения, можно записать следующие выражения для расчёта интенсивности растворения углекислого газа в воде (15) и для расчёта плотности жидкости (16):

$$J_{g(CD) \rightarrow l(CD)} = \rho_w \phi \frac{\partial}{\partial t} \left(S_l \frac{\omega_{l(CD)}}{\omega_{l(W)}} \right), \quad (16)$$

$$\rho_l = \frac{\rho_w}{\omega_{l(W)}}. \quad (17)$$

Для расчёта температуры можно получить следующее выражение, отражающее закон сохранения энергии для рассматриваемой задачи [31]:

$$\begin{aligned} \rho c \frac{\partial T}{\partial t} = & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \rho_g c_g \eta_g \phi S_g \frac{\partial p}{\partial t} + \\ & + \rho_g c_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} k_r \frac{\partial p}{\partial r} \left(\frac{\partial T}{\partial r} + \varepsilon_g \frac{\partial p}{\partial r} \right) + \rho_g c_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} k_z \left(\frac{\partial p}{\partial z} + \rho_g g \right) \left(\frac{\partial T}{\partial z} + \varepsilon_g \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{g}{c_g} \right) + \\ & + \rho_l c_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} k_r \frac{\partial p}{\partial r} \left(\frac{\partial T}{\partial r} + \varepsilon_l \frac{\partial p}{\partial r} \right) + \rho_l c_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} k_z \left(\frac{\partial p}{\partial z} + \rho_l g \right) \left(\frac{\partial T}{\partial z} + \varepsilon_l \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{g}{c_l} \right) + \\ & + \phi \rho_{hcd} L_{hcd} \frac{\partial S_{hcd}}{\partial t} + L_{gl(CD)} J_{g(CD) \rightarrow l(CD)}, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\rho c = (1 - \phi) \rho_{sk} c_{sk} + \phi (S_g \rho_g c_g + S_l \rho_l c_l + S_{hcd} \rho_{hcd} c_{hcd}),$$

$$\lambda = (1 - \phi) \lambda_{sk} + \phi (S_g \lambda_g + S_l \lambda_l + S_{hcd} \lambda_{hcd}),$$

$$\varepsilon_g = -\frac{0.4p}{\rho_g c_g z_g p_{cr} \ln 10} \left(0.4 \lg \left(\frac{T}{T_{cr}} \right) + 0.73 \right)^{\frac{p}{p_{cr}} - 1}, \quad \eta_g = \frac{1}{\rho_g c_g} - \varepsilon_g, \quad \varepsilon_l = \frac{1}{\rho_l c_l}.$$

Здесь ρc — объёмная теплоёмкость насыщенной пористой среды, Дж/(м³·К); c_i — изобарная удельная теплоёмкость i -ой фазы, Дж/(кг·К); T — температура, К; λ — коэффициент теплопроводности насыщенной пористой среды, Вт/(м·К); λ_i — коэффициент теплопроводности i -ой фазы, Вт/(м·К); ε_i — коэффициент Джоуля—Томсона для i -ой фазы, К/Па; η_g — коэффициент адиабатического охлаждения газа, К/Па; L_{hcd} — удельная теплота образования/разложения гидрата углекислого газа, Дж/кг; $L_{gl(CD)}$ — удельная теплота растворения углекислого газа в воде или испарения углекислого газа из воды, Дж/кг.

2. АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ

В расчётах толщина окружающих непроницаемых горных пород подбирается таким образом, чтобы температурные возмущения не доходили до их внешних границ. При этом особенностью расчётного подхода является то, что везде (и в пористом пласте, и в окружающих породах) решаются одни и те же уравнения пьезо- (10) и температуропроводности (18). Так как в окружающих непроницаемых горных породах абсолютная проницаемость равна нулю, то все члены уравнений, связанные с фильтрацией, оказываются равными нулю. То есть в этих породах изменение температуры возможно только за счёт слагаемого в уравнении температуропроводности, обусловленного теплопроводностью. Система уравнений математической модели решается численно, с использованием метода простой итерации; покоординатного расщепления, неявной схемы и метода прогонки для решения дифференциальных уравнений. При этом параметры, которые рассчитаны на более ранних шагах алгоритма, используются в расчётах параметров на более поздних шагах алгоритма. Далее нижние индексы j и k будут относиться к параметрам в j, k -ом узле пространственной сетки; верхними индексами *old*, *iter*, *new* отмечены параметры для предыдущего шага по времени, итерационные и для нового шага по времени, соответственно.

Алгоритм расчётов следующий:

1. Задаются входные данные и заполняются массивы с начальными распределениями параметров в пласте.

2. Из уравнения (10) рассчитывается распределение давления $p_{j,k}^{new}$ методом покоординатного расщепления [43], с использованием неявной схемы и метода прогонки.

3. Из уравнения (18) рассчитывается распределение температуры $T_{j,k}^{new}$ методом покоординатного расщепления [43], с использованием неявной схемы и метода прогонки, при этом берётся уже найденное на шаге 2 распределение давления $p_{j,k}^{new}$.

4. Из уравнения (11) рассчитывается распределение массовой доли метана в газовой фазе $(\omega_{g(M)})_{j,k}^{new}$ методом покоординатного расщепления [43], с использованием неявной схемы и метода прогонки. После чего из уравнения (12) рассчитывается распределение массовой доли углекислого газа в газовой фазе $(\omega_{g(CD)})_{j,k}^{new}$.

5. Рассчитывается распределение насыщенности гидратом углекислого газа $(S_{hcd})_{j,k}^{new}$, с использованием условия равновесности фазового перехода, по следующему алгоритму:

I) Вычисляются парциальные давления углекислого газа $(p_{cd})_{j,k}^{new}$ и метана $(p_m)_{j,k}^{new}$ в газовой фазе:

$$\begin{aligned} (p_{cd})_{j,k}^{new} &= (\chi_{g(CD)})_{j,k}^{new} p_{j,k}^{new}, & (p_m)_{j,k}^{new} &= (\chi_{g(M)})_{j,k}^{new} p_{j,k}^{new}, \\ (\chi_{g(CD)})_{j,k}^{new} &= \frac{(\omega_{g(CD)})_{j,k}^{new}}{M_{(CD)}} (M_g)_{j,k}^{new}, & (\chi_{g(M)})_{j,k}^{new} &= \frac{(\omega_{g(M)})_{j,k}^{new}}{M_{(M)}} (M_g)_{j,k}^{new}, \\ (M_g)_{j,k}^{new} &= \left(\frac{(\omega_{g(M)})_{j,k}^{new}}{M_{(M)}} + \frac{(\omega_{g(CD)})_{j,k}^{new}}{M_{(CD)}} \right)^{-1}, \end{aligned}$$

где $\chi_{g(CD)}$ и $\chi_{g(M)}$ — мольная доля углекислого газа и метана в газовой смеси; M_g — молярная масса газовой смеси, кг/моль; $M_{(CD)}$ и $M_{(M)}$ — молярные массы диоксида углерода и метана, соответственно, кг/моль.

II) С помощью эмпирических соотношений из [44] вычисляются равновесные параметры для гидрата углекислого газа — равновесная температура для парциального давления CO_2 ($T_{ecdh}^{new} = T_{ecdh}((p_{cd})_{j,k}^{new})$) и равновесное давление для текущей пластовой температуры ($(p_{ecdh})_{j,k}^{new} = p_{ecdh}(T_{j,k}^{new})$).

III) Вычисляется сумма парциального давления метана и равновесного давления для гидрата углекислого газа, таким образом, мы находим пластовое давление, при котором гидрат CO_2 будет в состоянии фазового равновесия для текущего количества метана в газовой смеси:

$$(p_{eq})_{j,k}^{new} = (p_m)_{j,k}^{new} + (p_{ecdh})_{j,k}^{new}.$$

IV) Если термодинамические условия в пласте допускают разложение гидрата CO_2 , то есть парциальное давление углекислого газа меньше равновесного давления для его гидрата ($(p_{cd})_{j,k}^{new} < (p_{ecdh})_{j,k}^{new}$), и гидрат есть $(S_{hcd})_{j,k}^{iter} > 0$, то идём к пункту **V**, иначе к пункту **VII**.

V) Рассчитывается, какое количество гидрата CO_2 может разложиться при понижении пластовой температуры до $(T_{ecdh})_{j,k}^{new}$ и при повышении пластового давления до $(p_{eq})_{j,k}^{new}$:

$$\Delta S^T = \left(T_{j,k}^{new} - (T_{ecdh})_{j,k}^{new} \right) \frac{(\rho c)_{j,k}^{iter}}{\phi_{j,k} \rho_{hcd} L_{hcd}},$$

$$\Delta S^p = \frac{\left(p_{j,k}^{new} - (p_{eq})_{j,k}^{new} \right) (S_g)_{j,k}^{iter}}{p_{j,k}^{new}} / \left(1 - \omega_{hcd(CD)} \frac{\rho_{hcd}}{(\rho_g)_{j,k}^{iter}} - \omega_{hcd(W)} \frac{\rho_{hcd}}{(\rho_l)_{j,k}^{iter}} \right).$$

VI) Определяем количество гидрата, которое может разложиться для текущей итерации, и находим гидратонасыщенность для новой итерации:

$$\Delta S = \min \left((S_{hcd})_{j,k}^{iter}, \Delta S^T, \Delta S^p \right),$$

$$(S_{hcd})_{j,k}^{new} = (S_{hcd})_{j,k}^{iter} - \Delta S.$$

Идём к пункту **XI**.

VII) Если термодинамические условия допускают образование гидрата углекислого газа, то есть парциальное давление CO_2 выше равновесного давления для гидрата CO_2 ($(p_{cd})_{j,k}^{new} > (p_{ecdh})_{j,k}^{new}$), и присутствуют гидратообразователи, а именно вода $(S_l)_{j,k}^{iter} > 0$ и углекислый газ $(p_{cd})_{j,k}^{new} > 0$, то идём к пункту **VIII**, иначе к пункту **X**.

VIII) Рассчитывается, какое количество гидрата CO_2 может образоваться при повышении пластовой температуры до $(T_{ecdh})_{j,k}^{new}$, при понижении пластового давления до $(p_{eq})_{j,k}^{new}$ и при переходе всей воды в гидрат:

$$\Delta S^T = \left((T_{ecdh})_{j,k}^{new} - T_{j,k}^{new} \right) \frac{(\rho c)_{j,k}^{iter}}{\phi_{j,k} \rho_{hcd} L_{hcd}},$$

$$\Delta S^p = \frac{\left((p_{eq})_{j,k}^{new} - p_{j,k}^{new} \right) (S_g)_{j,k}^{iter}}{p_{j,k}^{new}} / \left(1 - \omega_{hcd(CD)} \frac{\rho_{hcd}}{(\rho_g)_{j,k}^{iter}} - \omega_{hcd(W)} \frac{\rho_{hcd}}{(\rho_l)_{j,k}^{iter}} \right),$$

$$\Delta S^w = \rho_w (S_l)_{j,k}^{iter} / (\omega_{hcd(W)} \rho_{hcd}).$$

IX) Определяем количество гидрата, которое может образоваться для текущей итерации, и находим гидратонасыщенность для новой итерации:

$$\Delta S = \min \left(\Delta S^T, \Delta S^p, \Delta S^w \right),$$

$$(S_{hcd})_{j,k}^{new} = (S_{hcd})_{j,k}^{iter} + \Delta S.$$

Идём к пункту **XI**.

X) Насыщенность гидратом CO_2 не изменяется на данной итерации $(S_{hcd})_{j,k}^{new} = (S_{hcd})_{j,k}^{iter}$.

XI) Расчёт насыщенности гидратом углекислого газа завершён.

6. Распределение насыщенностью жидкостью $(S_l)_{j,k}^{new}$ рассчитывается явно из уравнения (13) (IMPES-метод). Газонасыщенность $(S_g)_{j,k}^{new}$ рассчитывается из уравнения (14).

7. Из уравнения (15) рассчитывается массовая концентрация углекислого газа в воде $(\omega_{l(CD)})_{j,k}^{new}$, после чего определяются интенсивность растворения углекислого газа в воде $(J_{g(CD) \rightarrow l(CD)})_{j,k}^{new}$ из уравнения (16) и плотность жидкости $(\rho_l)_{j,k}^{new}$ из уравнения (17).

8. Из всех рассчитанных распределений параметров по всем точкам пространственной сетки определяется максимальная погрешность итерации. Для параметров, которые не могут быть равны нулю (давление и температура) определяется модуль относительной погрешности между новыми (*new*) и итерационными (*iter*) параметрами, а для параметров, которые могут быть равны нулю (насыщенности, массовые доли, интенсивность растворения углекислого газа в воде), определяется модуль абсолютной погрешности между новыми (*new*) и итерационными (*iter*) параметрами. Переопределяем все итерационные параметры (*iter*), присваивая им значения новых (*new*). Если максимальное значение погрешности итерации больше заданного малого значения (в расчётах используется 10^{-8}), то повторяем итерационную процедуру, то есть идём к шагу **2**, иначе идём к шагу **9**.

9. Делаем шаг по времени. Если достигнуто время окончания расчётов, то идём к шагу **10**, иначе переопределяем параметры для предыдущего шага по времени (*old*), присваивая им значения новых (*new*), и идём к шагу **2**.

10. Расчёт завершён, вывод результатов расчёта.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТОВ

На основе построенного алгоритма был разработан программный продукт, позволяющий рассчитать основные параметры неизотермической фильтрации при наличии фазовых переходов. Построены распределения параметров через 30 суток после начала закачки углекислого газа в зонально-неоднородный пористый пласт, изначально насыщенный метаном и водой. Данные распределения построены при наличии теплообмена (за счёт теплопроводности) с окружающими непроницаемыми горными породами. Расчёты проводились при следующих значениях параметров: $r_w = 0.1$ м; $R_b = 50$ м; $k_{01} = 10^{-14}$ м²; $R_c = 100$ м; $k_{02} = 10^{-13}$ м²; $H = 10$ м; $p_0 = 1$ МПа; $p_{inj} = 3$ МПа; $T_0 = 5$ °C; $T_{inj} = 5$ °C; $\phi = 0.2$; $S_{w0} = 0.2$; $\rho_{sk} = 2000$ кг/м³; $\rho_w = 1000$ кг/м³; $\rho_{hcd} = 1100$ кг/м³; $c_{sk} = 1000$ Дж/(кг·K); $c_l = 4200$ Дж/(кг·K); $c_{hcd} = 2000$ Дж/(кг·K); $c_{g(M)} = 2500$ Дж/(кг·K); $c_{g(CD)} = 1000$ Дж/(кг·K); $\lambda_{sk} = 1.5$ Вт/(м·K); $\lambda_l = 0.6$ Вт/(м·K); $\lambda_{hcd} = 0.5$ Вт/(м·K); $\lambda_{g(M)} = 0.03$ Вт/(м·K); $\lambda_{g(CD)} = 0.015$ Вт/(м·K); $L_{hcd} = 390$ кДж/кг; $L_{gl(CD)} = 480$ кДж/кг; $\omega_{hcd(CD)} = 0.28$; $\mu_l = 1.5 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\mu_{g(M)} = 10^{-5}$ Па·с; $\mu_{g(CD)} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ Па·с; $\Delta r = 0.05$ м; $\Delta z = 0.1$ м; $\Delta t = 300$ с.

В математической модели настоящей работы учитывается растворимость углекислого газа в воде. Чтобы оценить вклад указанного фактора, на рисунках приведены распределения параметров, рассчитанные без учёта растворимости и с её учётом.

На рис. 2 представлены распределения насыщенности гидратом углекислого газа в пласте, полученные в результате расчёта с вышеприведёнными параметрами. На данном рисунке и далее серым цветом показаны непроницаемые для подвижных флюидов горные породы.

Из данных, представленных на рис. 2, видно, что для рассмотренного набора параметров закачка углекислого газа в пористый пласт даже при температуре, равной исходной T_0 , приводит к образованию гидрата CO_2 . Учёт растворимости CO_2 в воде приводит к меньшим значениям протяжённости области пласта, в которой присутствует газогидрат.

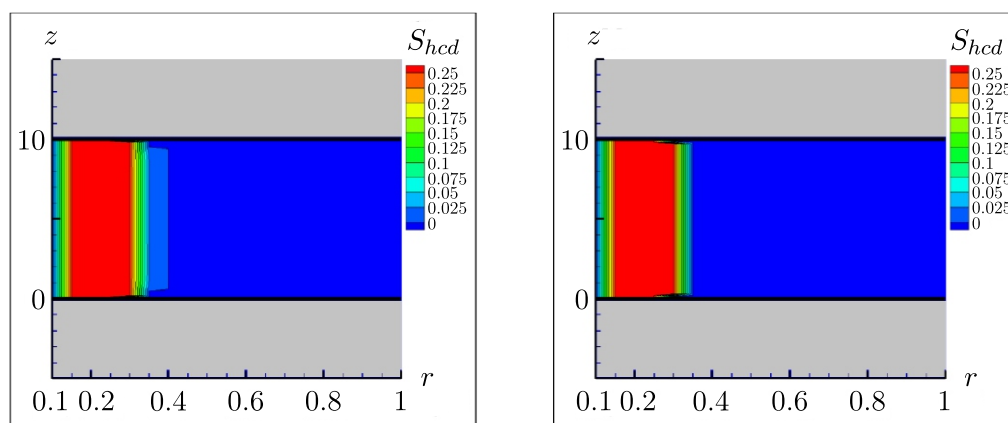


Рис. 2. Распределения насыщенности гидратом CO_2 S_{hcd} : без учёта растворимости CO_2 в воде — слева; с учётом — справа. Для удобства восприятия распределения представлены вблизи скважины до $r = 1$ м. z измеряется в м

Из рис. 3 видно, что давление в пласте повышается вследствие фильтрации углекислого газа вглубь пласта. При этом учёт растворимости углекислого газа в воде снижает темпы фильтрации, что обусловлено меньшими значениями давления, вызванные растворением части газообразного диоксида углерода в воде (рис. 4).

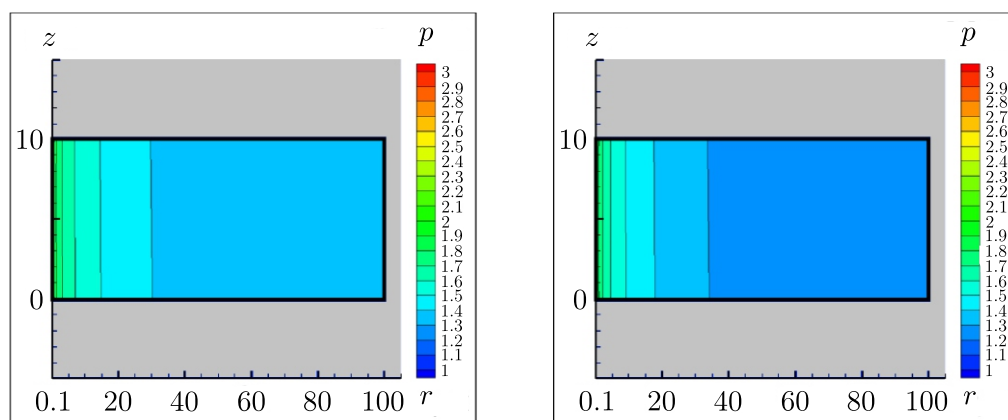


Рис. 3. Распределения давления p [МПа]: без учёта растворимости CO_2 в воде — слева; с учётом — справа. z и r измеряются в м

При закачке углекислого газа в пласт происходит вытеснение метана углекислым газом, о чём можно судить по построенным распределениям массовой доли CO_2 и CH_4 в газовой фазе (рис. 5). Видно, что проникновение углекислого газа вглубь пласта меньше для случая с учётом его растворимости в воде, так как часть CO_2 переходит в жидкую фазу (рис. 4). Также стоит отметить, что на некотором участке пласта имеет место совместная фильтрация углекислого газа и метана, при этом протяжённость этого участка пласта меньше в случае учёта растворимости CO_2 . Эти расчёты отличаются от данных, представленных в работах [23, 45], в которых принят фронтальный режим вытеснения метана углекислым газом.

Анализ рис. 2 и 5 показывает, что при закачке углекислого газа в пласт, для рассматриваемого набора параметров, в нём формируются несколько областей: в первой, ближней к скважине области, пористая среда насыщена углекислым газом и его гидратом; во второй — присутствуют углекислый газ, его гидрат и вода; в третьей — углекислый газ и вода, в четвёртой — углекислый газ, метан и вода; в пятой, дальней невозмущённой области, присутствуют метан и вода. Стоит отметить, что для принятых расчётных параметров размеры второй обла-

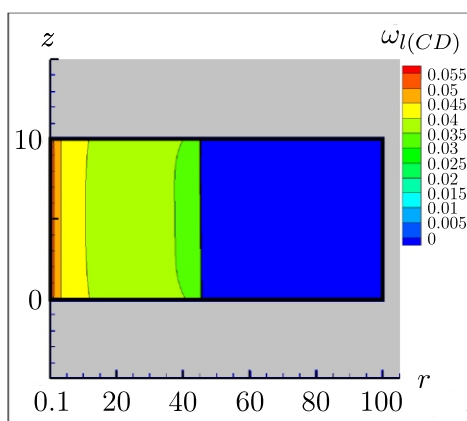


Рис. 4. Распределение массовой доли CO_2 в жидкости $\omega_{l(CD)}$. z и r измеряются в м

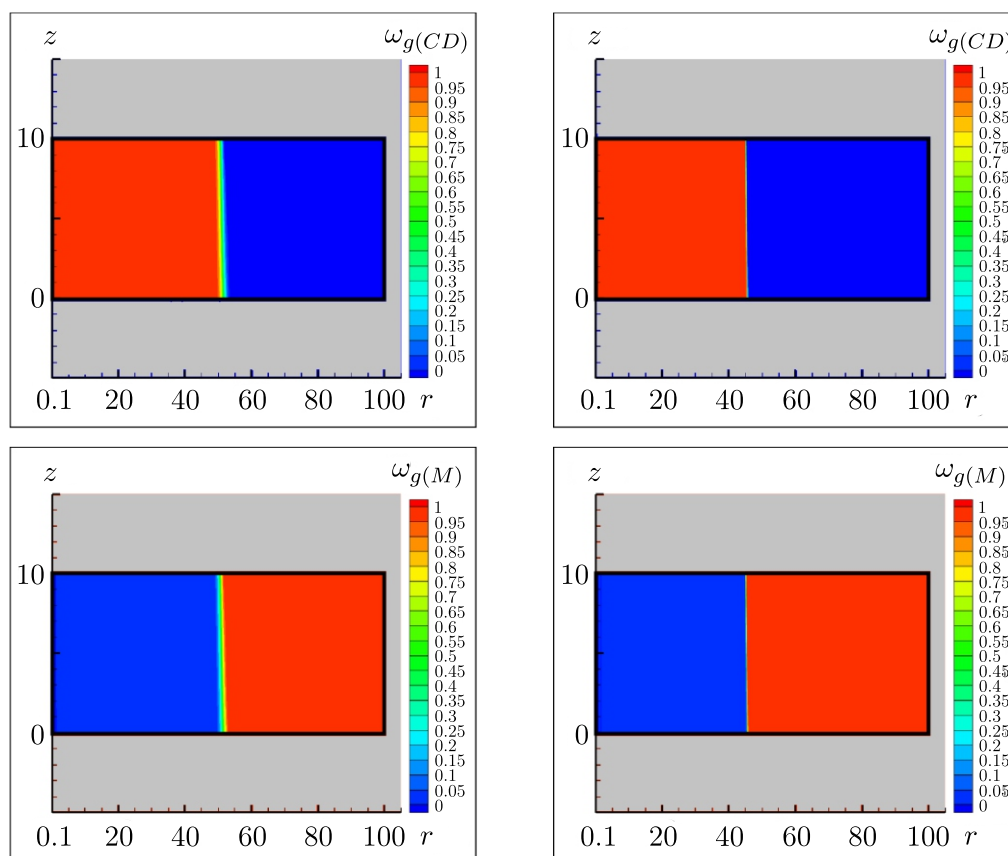


Рис. 5. Распределения массовой доли углекислого газа $\omega_{g(CD)}$ (верхние рисунки) и метана $\omega_{g(M)}$ (нижние рисунки) в газовой фазе: без учёта растворимости CO_2 в воде — слева; с учётом — справа. z и r измеряются в м

сти, в которой углекислый газ, его гидрат и вода находятся в состоянии фазового равновесия, пренебрежимо малы (в расчётах протяжённость составила величину порядка 10 см), поэтому фактически имеет место фронтальный режим гидратообразования.

Из данных, представленных на рис. 6, виден немонотонный характер изменения по координате r температуры в ближней к скважине области, вызванный действием неизоэнтальпических эффектов при фильтрации газа и выделением скрытой теплоты образования гидрата CO_2 . Растворение углекислого газа в воде также является экзотермической реакцией, поэтому

в области растворения происходит дополнительное повышение температуры. Более высокие значения температуры в этом случае также способствуют уменьшению протяжённости области, в которой присутствует газогидрат. Также наблюдается изменение температуры в окружающих пористый пласт горных породах (рис. 6), что объясняется теплообменом с ними за счёт теплопроводности.

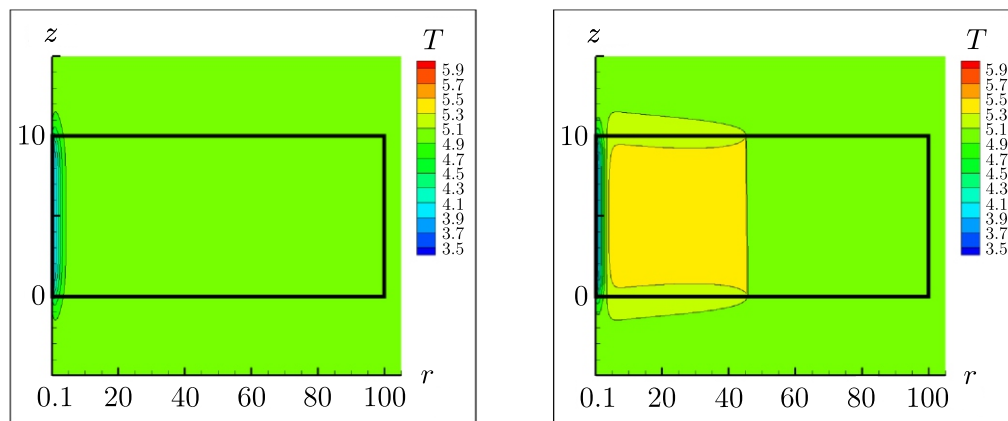


Рис. 6. Распределения температуры $T[^\circ\text{C}]$: без учёта растворимости CO_2 в воде — слева; с учётом — справа. z и r измеряются в м

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В двумерном осесимметричном приближении выполнено математическое моделирование неизотермической фильтрации газожидкостной смеси с учётом образования газового гидрата при нагнетании углекислого газа в пористый пласт, поры которого в начальном состоянии заполнены метаном и водой. Разработана вычислительная программа, позволяющая рассчитать основные параметры (температура, давление, насыщенности фаз, состав фаз и др.) в пористой среде. Расчётным путём показано, что учёт растворимости углекислого газа в воде приводит к большим значениям температуры, меньшим темпам фильтрации и меньшей протяжённости области пористой среды, в которой присутствует гидрат CO_2 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-29-00093; <https://rscf.ru/project/24-29-00093/>). Других источников финансирования проведения или руководства данным конкретным исследованием не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Misyura S., Strizhak P., Meleshkin A., Morozov V., Gaidukova O., Shlegel N., Shkola M. A review of gas capture and liquid separation technologies by CO_2 gas hydrate // *Energies*. 2023. V. 16, N 8. Article 3318; DOI: 10.3390/en16083318
2. Измерения погодной обсерватории Мауна-Лоа.
ftp://aftp.cmdl.noaa.gov/products/trends/co2/co2_mm_mlo.txt
3. Feyzi V., Mohebbi V. Experimental study and modeling of the kinetics of carbon-dioxide hydrate formation and dissociation: A mass transfer limited kinetic approach // *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* 2020. V. 77. Article 103273; DOI: 10.1016/j.jngse.2020.103273

4. Cao X., Wang H., Yang K., Wu S., Chen Q., Bian J. Hydrate-based CO₂ sequestration technology: Feasibilities, mechanisms, influencing factors, and applications // J. Nat. Gas. Sci. Eng. 2022. V. 219. Article 111121; DOI: 10.1016/j.petrol.2022.111121
5. Muhammad H. A., Lee G., Cho J., Bhatti U. H., Baik Y.-J., Lee B. Design and optimization of CO₂ pressurization system integrated with a supercritical CO₂ power cycle for the CO₂ capture and storage system // Energy Convers. Manag. 2019. V. 195. P. 609–619; DOI: 10.1016/j.enconman.2019.05.029
6. Chang R., Choi D., Kim M. H., Park Y. Tuning crystal polymorphisms and structural investigation of precipitated calcium carbonates for CO₂ mineralization // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. V. 5, N 2. P. 1659–1667; DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02411
7. Заводовский А. Г., Мадыхулов М. Ш., Решетников А. М. Кинетика роста газогидрата Фреона-12 при термоциклировании образца // Криосфера Земли. 2017. Т. 21, № 5. С. 55–62; DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2017-5(55-62)
8. Mac Dowell N., Fennell P. S., Shah N., Maitland G. C. The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change // Nat. Clim. Chang. 2017. V. 7. P. 243–249; DOI: 10.1038/nclimate3231
9. Massah M., Sun D., Sharifi H., Englezos P. Demonstration of gas-hydrate assisted carbon dioxide storage through horizontal injection in lab-scale reservoir // J. Chem. Thermodyn. 2018. V. 117. P. 106–112; DOI: 10.1016/j.jct.2017.09.019
10. Veluswamy H. P., Kumar A., Seo Y., Lee J. D., Linga P. A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates // Appl. Energy. 2018. V. 216. P. 262–285; DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.02.059
11. Kim S., Santamarina J. C. Engineered CO₂ injection: The use of surfactants for enhanced sweep efficiency // Int. J. Greenh. Gas Control. 2014. V. 20. P. 324–332; DOI: 10.1016/j.ijggc.2013.11.018
12. Hassanpouryouzband A., Yang J., Tohidi B., Chuvilin E., Istomin V., Bukhanov B. Geological CO₂ capture and storage with flue gas hydrate formation in frozen and unfrozen sediments: Method development, real time-scale kinetic characteristics, efficiency, and clathrate structural transition // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7, N 5. P. 5338–5345; DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b06374
13. Истомин В. А., Якушев В. С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992.
14. Chatti I., Delahaye A., Fournaison L., Petitet J.-P. Benefits and drawbacks of clathrate hydrates: A review of their areas of interest // Energy Convers. Manag. 2005. V. 46, N 9-10. P. 1333–1343; DOI: 10.1016/j.enconman.2004.06.032
15. Богоявленский В. И., Янчевская А. С., Богоявленский И. В., Кишанков А. В. Газовые гидраты на акваториях Циркумарктического региона // Арктика: экология и экономика. 2018. № 3(31). С. 42–55; DOI: 10.25283/2223-4594-2018-3-42-55
16. Цыпкин Г. Г. Образование гидрата при инъекции жидкой двуокиси углерода в пласт, насыщенный метаном и водой // Изв. РАН. МЖГ. 2016. № 5. С. 99–107; DOI: 10.7868/S0568528116050157
17. Pandey Sh., Solms N. Hydrate stability and methane recovery from gas hydrate through CH₄-CO₂ replacement in different mass transfer scenarios // Energies. 2019. V. 12, N 12. Article 2309; DOI: 10.3390/en12122309
18. Khasanov M. K., Rafikova G. R., Musakaev N. G. Mathematical model of carbon dioxide injection into a porous reservoir saturated with methane and its gas hydrate // Energies. 2020. V. 13, N 2. Article 440; DOI: 10.3390/en13020440
19. Goel N. In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: Current knowledge and issues // J. Pet. Sci. Eng. 2006. V. 51, N 3–4. P. 169–184; DOI: 10.1016/j.petrol.2006.01.005
20. Ndlovu P., Babaee S., Naidoo P. Review on CH₄-CO₂ replacement for CO₂ sequestration and CH₄/CO₂ hydrate formation in porous media // Fuel. 2022. V. 320. Article 123795; DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123795
21. Espinoza D. N., Santamarina J. C. P-wave monitoring of hydrate-bearing sand during CH₄-CO₂ replacement // Int. J. Greenh. Gas Control. 2011. V. 5, N 4. P. 1031–1038; DOI: 10.1016/j.ijggc.2011.02.006
22. Yuan Q., Sun C.-Y., Liu B., Wang X., Ma Z.-W., Ma Q.-L., Yang L.-Y., Chen G.-J., Li Q.-P., Li S., Zhang K. Methane recovery from natural gas hydrate in porous sediment using pressurized liquid CO₂ // Energy Convers. Manag. 2013. V. 67. P. 257–264; DOI: 10.1016/j.enconman.2012.11.018

23. Цыпкин Г. Г. Математическая модель конверсии гидрата CH_4 в гидрат CO_2 при больших скоростях инъекции углекислого газа в пласт // Докл. РАН. Физ., технич. науки. 2021. Т. 496, № 1. С. 60–64; DOI: 10.31857/S2686740020060188
24. Шагапов В. Ш., Рафикова Г. Р., Хасанов М. К. К теории образования газогидрата в частично водонасыщенной пористой среде при нагнетании метана // Теплофиз. высок. темпер. 2016. Т. 54, № 6. С. 911–920; DOI: 10.7868/S004036441606017X
25. Bondarev E. A., Rozhin I. I., Popov V. V., Argunova K. K. Underground storage of natural gas in hydrate state: Primary injection stage // J. Eng. Thermophys. 2018. V. 27. P. 221–231; DOI: 10.1134/S181023281802008X
26. Шагапов В. Ш., Чиглинцева А. С., Русинов А. А., Хасанов М. К. К теории процесса нагнетания холодного газа в снежный массив, сопровождаемый гидратообразованием // Инж.-физ. журнал. 2018. Т. 91, № 6. С. 1605–1616; DOI: 10.1007/s10891-018-1889-6
27. Musakaev N. G., Khasanov M. K. Solution of the problem of natural gas storages creating in gas hydrate state in porous reservoirs // Mathematics. 2020. V. 8, N 1. Article 36; DOI: 10.3390/math8010036
28. Khasanov M. K., Musakaev N. G., Stolpovsky M. V., Kildibaeva S. R. Mathematical model of decomposition of methane hydrate during the injection of liquid carbon dioxide into a reservoir saturated with methane and its hydrate // Mathematics. 2020. V. 8, N 9. Article 1482; DOI: 10.3390/math8091482
29. Баренблатт Г. И., Лобковский Л. И., Нигматулин Р. И. Математическая модель истечения газа из газонасыщенного льда и газогидратов // Докл. АН. 2016. Т. 470, № 4. С. 458–461; DOI: 10.7868/S0869565216280148
30. Roostaie M., Leonenko Y. Analytical modeling of methane hydrate dissociation under thermal stimulation // J. Pet. Sci. Eng. 2020. V. 184. Article 106505; DOI: 10.1016/j.petrol.2019.106505
31. Borodin S. L., Musakaev N. G., Belskikh D. S. Mathematical modeling of a non-isothermal flow in a porous medium considering gas hydrate decomposition: A review // Mathematics. 2022. V. 10, N 24. Article 4674; DOI: 10.3390/math10244674
32. Басниев К. С., Кочина И. Н., Максимов В. М. Подземная гидромеханика. М.: Недра, 1993.
33. Abu-Nab A. K., Koldoba A. V., Koldoba E. V., Poveschenko Yu. A., Podryga V. O., Rahimly P. I., Bakeer A. E. On the theory of methane hydrate decomposition in a one-dimensional model in porous sediments: Numerical study // Mathematics. 2023. V. 11, N 2. Article 341; DOI: 10.3390/math11020341
34. Nigmatulin R. I. Dynamics of Multiphase Media. Washington: Hemisphere Publ. Corp., 1991.
35. Бородин С. Л., Бельских Д. С. Математическое моделирование равновесного полного замещения метана углекислым газом в газогидратном пласте при отрицательных температурах // Вестн. ТГУ. Физ.-мат. моделир. Нефть, газ, энергетика. 2020. Т. 6, № 2(22). С. 63–80; DOI: 10.21684/2411-7978-2020-6-2-63-80
36. Попов В. В. Численное исследование разложения гидратов идеального газа в пласте при понижении давления и одновременном нагревании // Математич. заметки СВФУ. 2019. Т. 26, № 4. С. 83–97; DOI: 10.25587/SVFU.2019.39.76.008
37. Konno Y., Masuda Y., Hariguchi Y., Kurihara M., Ouchi H. Key factors for depressurization-induced gas production from oceanic methane hydrates // Energy Fuels. 2010. V. 24, N 3. P. 1736–1744; DOI: 10.1021/ef901115h
38. Sakamoto Y., Komai T., Miyazaki K., Tenma N., Yamaguchi T., Zyvoloski G. Laboratory-scale experiments of the methane hydrate dissociation process in a porous media and numerical study for the estimation of permeability in methane hydrate reservoir // J. Thermodyn. 2010. Article 452326; DOI: 10.1155/2010/452326
39. Liang W., Wang J., Li P. Gas production analysis for hydrate sediment with compound morphology by a new dynamic permeability model // Appl. Energy. 2022. V. 322. Article 119434; DOI: 10.1016/j.apenergy.2022.119434
40. Zhang P., Liu B., Hu L., Meegoda J. N. Coupled multiphase flow and pore compression computational model for extraction of offshore gas hydrates // Comput. Geotech. 2022. V. 145. Article 104671; DOI: 10.1016/j.compgeo.2022.104671

41. Латонов В. В., Гуревич Г. Р. Расчёт коэффициента сжимаемости природного газа // Газ. промышленность. 1969. № 2. С. 7–9.
42. Воронов В. П., Городецкий Е. Е., Григорьев Б. А., Муратов А. Р. Экспериментальное исследование процесса замещения метана в газовом гидрате диоксидом углерода // Научно-технич. сборн. Вести газ. науки. 2011. № 2(7). С. 235–248.
43. Косарев В. И. 12 лекций по вычислительной математике (вводный курс). Изд. 3-е, испр. и доп. М.: Физматкнига, 2013.
44. Musakaev N. G., Borodin S. L. To the question of the interpolation of the phase equilibrium curves for the hydrates of methane and carbon dioxide // MATEC Web Conf. 2017. V. 115. Article 05002; DOI: 10.1051/mateconf/201711505002
45. Мусакаев Н. Г., Хасанов М. К. Математическое моделирование процесса образования газогидрата при закачке диоксида углерода в насыщенный метаном и льдом пласт // Криосфера Земли. 2016. Т. 20, № 3. С. 63–70; DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2016-3(63-70)

UDC 004.94:519.63:532.5

MATHEMATICAL MODELING OF CARBON DIOXIDE INJECTION INTO A RESERVOIR WITH METHANE AND WATER TAKING INTO ACCOUNT THE FORMATION OF CARBON DIOXIDE HYDRATE

© 2024 N. G. Musakaev^a, S. L. Borodin^b

*Tyumen Branch of the Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tyumen, 625026 Russia*

E-mails: ^amusakaev68@yandex.ru, ^bS.L.Borodin@yandex.ru

Received 24.06.2024, revised 21.11.2024, accepted 11.12.2024

Abstract. An increase in the concentration of carbon dioxide in the atmosphere caused by the combustion of fuels has a negative impact on the current biosphere of the Earth. One way to get rid of excess carbon dioxide in the atmosphere is to capture and store it. Various methods for long-term storage of carbon dioxide are proposed, including in various geological formations in gas hydrate form, since gas hydrates have a number of unique properties, for example, it is possible to stably store a sufficiently large amount of gas in a small volume at a relatively low pressure. One of the objects for creating underground carbon dioxide storage facilities are depleted natural gas deposits, since they are well studied, the characteristics of the deposits, their geometric dimensions are known, and there are drilled wells. To study the patterns of the formation process of an underground gas hydrate carbon dioxide storage, the article presents a mathematical model of the process of carbon dioxide injection into a zonally heterogeneous porous reservoir, initially saturated with methane and water, accompanied by the formation of gas hydrate. Unlike previous works, the mathematical model additionally takes into account a number of factors: the solubility of carbon dioxide in water, zonal heterogeneity of a reservoir, heat exchange of the reservoir with the surrounding rocks impermeable to matter, filtration of water and gas. Numerical solutions of the problem were constructed to describe the distribution of parameters (pressure, temperature, carbon dioxide hydrate saturation) in the reservoir.

Keywords: mathematical model, carbon dioxide burial, multiphase filtration, gas hydrate formation.

DOI: 10.33048/SIBJIM.2024.27.404

REFERENCES

1. S. Misyura, P. Strizhak, A. Meleshkin, V. Morozov, O. Gaidukova, N. Shlegel, and M. Shkola, “A review of gas capture and liquid separation technologies by CO₂ gas hydrate,” *Energies* **16** (8), 3318 (2023). <https://doi.org/10.3390/en16083318>
2. *Measurements from the Mauna Loa Weather Observatory*. ftp://aftp.cmdl.noaa.gov/products/trends/CO2/CO2_mm_mlo.txt.
3. V. Feyzi and V. Mohebbi, “Experimental study and modeling of the kinetics of carbon-dioxide hydrate formation and dissociation: A mass transfer limited kinetic approach,” *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* **77**, 103273 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103273>
4. X. Cao, H. Wang, K. Yang, S. Wu, Q. Chen, and J. Bian, “Hydrate-based CO₂ sequestration technology: Feasibilities, mechanisms, influencing factors, and applications,” *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* **219**, 111121 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.111121>
5. H. A. Muhammad, G. Lee, J. Cho, U. H. Bhatti, Y-J. Baik, and B. Lee, “Design and optimization of CO₂ pressurization system integrated with a supercritical CO₂ power cycle

- for the CO₂ capture and storage system,” *Energy Convers. Manage.* **195**, 609–619 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.05.029>
6. R. Chang, D. Choi, M. H. Kim, and Y. Park, “Tuning crystal polymorphisms and structural investigation of precipitated calcium carbonates for CO₂ mineralization,” *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5** (2), 1659–1667 (2016). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02411>
 7. A. G. Zavodovskii, M. Sh. Madygulov, and A. M. Reshetnikov, “Kinetics of Freon-12 gas hydrate growth during sample thermal cycling,” *Kriosfera Zemli* **21** (5), 55–62 (2017) [in Russian]. [https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-5\(55-62\)](https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-5(55-62))
 8. N. Mac Dowell, P. S. Fennell, N. Shah, and G. C. Maitland, “The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change,” *Nat. Clim. Chang.* **7**, 243–249 (2017). <https://doi.org/10.1038/nclimate3231>
 9. M. Massah, D. Sun, H. Sharifi, and P. Englezos, “Demonstration of gas-hydrate assisted carbon dioxide storage through horizontal injection in lab-scale reservoir,” *J. Chem. Thermodyn.* **117**, 106–112 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.09.019>
 10. H. P. Veluswamy, A. Kumar, Y. Seo, J. D. Lee, and P. Linga, “A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates,” *Appl. Energy* **216**, 262–285 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.059>
 11. S. Kim and J. C. Santamarina, “Engineered CO₂ injection: The use of surfactants for enhanced sweep efficiency,” *Int. J. Greenh. Gas Control* **20**, 324–332 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.11.018>
 12. A. Hassanpouryouzband, J. Yang, B. Tohidi, E. Chuvilin, V. Istomin, and B. Bukhanov, “Geological CO₂ capture and storage with flue gas hydrate formation in frozen and unfrozen sediments: Method development, real time-scale kinetic characteristics, efficiency, and clathrate structural transition,” *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7** (5), 5338–5345 (2019). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06374>
 13. V. A. Istomin and V. S. Yakushev, *Gas Hydrates in Natural Conditions* (Nedra, Moscow, 1992) [in Russian].
 14. I. Chatti, A. Delahaye, L. Fournaison, and J-P. Petitet, “Benefits and drawbacks of clathrate hydrates: A review of their areas of interest,” *Energy Convers. Manage.* **46** (9–10), 1333–1343 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.06.032>
 15. V. I. Bogoyavlenskii, A. S. Yanchevskaya, I. V. Bogoyavlenskii, and A. V. Kishankov, “Gas hydrates in the waters of the circumarctic region,” *Arktika: Ekol. Ekon.* **3** (31), 42–55 (2018) [in Russian]. <https://doi.org/10.25283/2223-4594-2018-3-42-55>
 16. G. G. Tsyppkin, “Formation of hydrate in injection of liquid carbon dioxide into a reservoir saturated with methane and water,” *Fluid Dyn.* **51** (5), 672–679 (2016).
 17. Sh. Pandey and N. Solms, “Hydrate stability and methane recovery from gas hydrate through CH₄–CO₂ replacement in different mass transfer scenarios,” *Energies* **12** (12), 2309 (2019). <https://doi.org/10.3390/en12122309>
 18. M. K. Khasanov, G. R. Rafikova, and N. G. Musakaev, “Mathematical model of carbon dioxide injection into a porous reservoir saturated with methane and its gas hydrate,” *Energies* **13** (2), 440 (2020). <https://doi.org/10.3390/en13020440>
 19. N. Goel, “In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: Current knowledge and issues,” *J. Pet. Sci. Eng.* **51** (3–4), 169–184 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.01.005>
 20. P. Ndlovu, S. Babae, and P. Naidoo, “Review on CH₄–CO₂ replacement for CO₂ sequestration and CH₄/CO₂ hydrate formation in porous media,” *Fuel* **320**, 123795 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123795>
 21. D. N. Espinoza and J. C. Santamarina, “P-wave monitoring of hydrate-bearing sand during CH₄–CO₂ replacement,” *Int. J. Greenhouse Gas Control* **5** (4), 1031–1038 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.02.006>
 22. Q. Yuan, C.-Y. Sun, B. Liu, X. Wang, Z.-W. Ma, Q.-L. Ma, L.-Y. Yang, G.-J. Chen, Q.-P. Li, S. Li, and K. Zhang, “Methane recovery from natural gas hydrate in porous sediment using pressurized liquid CO₂,” *Energy Convers. Manage.* **67**, 257–264 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.11.018>
 23. G. G. Tsyppkin, “Mathematical model of conversion of CH₄ hydrate to CO₂ hydrate at high rates of carbon dioxide injection into a reservoir,” *Dokl. Phys.* **66** (1), 30–33 (2021). <https://doi.org/10.31857/S2686740020060188>

24. V. Sh. Shagapov, G. R. Rafikova, and M. K. Khasanov, "On the theory of formation of gas hydrate in partially water-saturated porous medium when injecting methane," *High Temperature* **54** (6), 858–866 (2016). <https://doi.org/10.7868/S004036441606017X>
25. E. A. Bondarev, I. I. Rozhin, V. V. Popov, and K. K. Argunova, "Underground storage of natural gas in hydrate state: Primary injection stage," *J. Eng. Thermophys.* **27**, 221–231 (2018). <https://doi.org/10.1134/S181023281802008X>
26. V. Sh. Shagapov, A. S. Chiglintseva, A. A. Rusinov, and M. K. Khasanov, "To the theory of the process of cold gas injection into a snow massif, accompanied by hydrate formation," *Inzh.-Fiz. Zh.* **91** (6), 1605–1616 (2018) [in Russian]. <https://doi.org/10.1007/s10891-018-1889-6>
27. N. G. Musakaev and M. K. Khasanov, "Solution of the problem of natural gas storages creating in gas hydrate state in porous reservoirs," *Mathematics* **8** (1), 36 (2020). <https://doi.org/10.3390/math8010036>
28. M. K. Khasanov, N. G. Musakaev, M. V. Stolpovsky, and S. R. Kildibaeva, "Mathematical model of decomposition of methane hydrate during the injection of liquid carbon dioxide into a reservoir saturated with methane and its hydrate," *Mathematics* **8** (9), 1482 (2020). <https://doi.org/10.3390/math8091482>
29. G. I. Barenblatt, L. I. Lobkovsky, and R. I. Nigmatulin, "A mathematical model of gas outflow from gas-saturated ice and gas hydrates," *Dokl. Earth Sci.* **470** (2), 1046–1049 (2016). <https://doi.org/10.7868/S0869565216280148>
30. M. Roostaie and Y. Leonenko, "Analytical modeling of methane hydrate dissociation under thermal stimulation," *J. Pet. Sci. Eng.* **184**, 106505 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106505>
31. S. L. Borodin, N. G. Musakaev, and D. S. Belskikh, "Mathematical modeling of a non-isothermal flow in a porous medium considering gas hydrate decomposition: A review," *Mathematics* **10** (24), 4674 (2022). <https://doi.org/10.3390/math10244674>
32. K. S. Basniev, I. N. Kochina, and V. M. Maksimov, *Underground Hydromechanics* (Nedra, Moscow, 1993) [in Russian].
33. A. K. Abu-Nab, A. V. Koldoba, E. V. Koldoba, Yu. A. Poveschenko, V. O. Podryga, P. I. Rahimly, and A. E. Bakeer, "On the theory of methane hydrate decomposition in a one-dimensional model in porous sediments: Numerical study," *Mathematics* **11** (2), 341 (2023). <https://doi.org/10.3390/math11020341>
34. R. I. Nigmatulin, *Dynamics of Multiphase Media* (Hemisphere, Washington, 1991).
35. S. L. Borodin and D. S. Bel'skikh, "Mathematical modeling of equilibrium complete substitution of methane with carbon dioxide in a gas hydrate reservoir at negative temperatures," *Vestn. TGU. Fiz.-Mat. Model. Neft' Gaz Energ.* **6** (2(22)), 63–80 (2020) [in Russian]. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2020-6-2-63-80>
36. V. V. Popov, "Numerical study of the decomposition of ideal gas hydrates in a reservoir with decreasing pressure and simultaneous heating," *Mat. Zam. SVFU* **26** (4), 83–97 (2019) [in Russian]. <https://doi.org/10.25587/SVFU.2019.39.76.008>
37. Y. Konno, Y. Masuda, Y. Hariguchi, M. Kurihara, and H. Ouchi, "Key factors for depressurization-induced gas production from oceanic methane hydrates," *Energy Fuels* **24** (3), 1736–1744 (2010). <https://doi.org/10.1021/ef901115h>
38. Y. Sakamoto, T. Komai, K. Miyazaki, N. Tenma, T. Yamaguchi, and G. Zyvoloski, "Laboratory-scale experiments of the methane hydrate dissociation process in a porous media and numerical study for the estimation of permeability in methane hydrate reservoir," *J. Thermodyn.*, 452326 (2010). <https://doi.org/10.1155/2010/452326>
39. W. Liang, J. Wang, AND P. Li, "Gas production analysis for hydrate sediment with compound morphology by a new dynamic permeability model," *Appl. Energy* **322**, 119434 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119434>
40. P. Zhang, B. Liu, L. Hu, and J. N. Meegoda, "Coupled multiphase flow and pore compression computational model for extraction of offshore gas hydrates," *Comput. Geotech.* **145**, 104671 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.compgeo.2022.104671>
41. V. V. Latonov and G. R. Gurevich, "Calculation of the compressibility coefficient of natural gas," *Gaz. Prom-st.* (2), 7–9 (1969) [in Russian].

42. V. P. Voronov, E. E. Gorodetskii, B. A. Grigoriev, and A. R. Muratov, “Experimental study of the process of methane substitution in gas hydrate with carbon dioxide. Nauchno-Tekh. Sb. Vesti Gaz Nauki **2** (7), 235–248 (2011) [in Russian].
43. V. I. Kosarev, *12 Lectures on Computational Mathematics* (Introductory Course) (Fizmatkniga, Moscow, 2013) [in Russian].
44. N. G. Musakaev and S. L. Borodin, “To the question of the interpolation of the phase equilibrium curves for the hydrates of methane and carbon dioxide,” MATEC Web Conf. **115**, 05002 (2017). <https://doi.org/10.1051/mateconf/201711505002>
45. N. G. Musakaev and M. K. Khasanov, “Mathematical modeling of the process of gas hydrate formation during injection of carbon dioxide into a formation saturated with methane and ice,” Kriosf. Zemli **20** (3), 63–70 (2016) [in Russian]. [https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2016-3\(63-70\)](https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2016-3(63-70))