

РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ МЕТАНА УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ В ГИДРАТЕ ПРИ ИНЖЕКЦИИ ЖИДКОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ В ПЛАСТ

© 2024 г. Г. Г. Щипкин^{a,*}

^aИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия

*e-mail: tsypkin@ipmnet.ru

Поступила в редакцию 09.10.2024 г.

После доработки 11.10.2024 г.

Принята к публикации 11.10.2024 г.

Рассмотрена задача о закачке жидкой фазы углекислоты в пласт, содержащий гидрат метана, воду и метан в свободном состоянии. Оценки основных параметров показывают, что реакция замещения гидрата метана гидратом углекислого газа без подтока тепла извне возможна только при наличии в породах воды в свободном состоянии. На основе анализа термодинамической диаграммы фазового состояния компонент сформулирована математическая модель закачки жидкого CO_2 , сопровождающаяся реакцией замещения метана углекислым газом в гидрате. Предполагается, что область разложения гидрата метана и образования гидрата углекислого газа может быть аппроксимирована узким фронтом. Найденное асимптотическое решение сводит задачу к численному исследованию трансцендентных уравнений. По результатам численных экспериментов представлены характерные режимы инжекции жидкой углекислоты, допускающие реализацию реакции замещения.

Ключевые слова: пористая среда, гидрат, метан, углекислота в жидкой фазе, вода, реакция замещения, фронт конверсии

DOI: 10.31857/S1024708424060118, **EDN:** FDKUZE

В работе [1] был предложен способ утилизации углекислого газа в истощенные месторождения метана с одновременным стимулированием отбора остаточного газа, в том числе находящегося в гидратном состоянии. Предполагалось, что при закачке углекислоты происходит замещение метана в гидрате, а высвободившийся метан вытесняется из пласта. В случае инжекции углекислого газа, как показывают оценки, такой режим можно реализовать без внешнего притока тепла. Этот факт объясняется тем, что энергия, выделяемая при образовании гидрата CO_2 , рассчитанная на единицу объема, больше, чем энергия, необходимая для разложения гидрата метана [2]. В [3–5] были исследованы режимы преобразования гидрата метана в гидрат углекислого газа в лабораторных условиях. Режим самоподдерживающейся реакции замещения, когда отсутствует подкачка энергии извне, был экспериментально реализован в работе [5].

В [6] проведены численные расчеты в широком диапазоне параметров конверсии гидрата метана в гидрат углекислого газа в осадочных породах. В основу математической модели положены интегральные законы сохранения, что позволило авторам проводить вычисления без выделения поверхностей раздела фаз. Полученные результаты, по мнению авторов, свидетельствуют о сложности математической модели, которая содержит нелинейные уравнения неизотермической фильтрации и учитывает фазовые переходы. Математическая формулировка задач образования – разложения гидратов может быть упрощена, если ввести поверхности фазовых превращений.

В [7] была представлена модель образования гидрата углекислого газа при его закачки в истощенное месторождение метана. В работе [8] рассматривалась задача о закачке углекислого газа в пласт, содержащий гидрат метана и метан в свободном состоянии, с учетом теплового воздействия закачивающей скважины. Для среды с невысокой проницаемостью формируются две поверхности фазовых

переходов – фронт диссоциации гидрата метана и фронт образования углекислого газа. Эта формулировка описывает медленную инжекцию CO_2 . Если скорость закачки достаточно велика, то прогревается только небольшая область вокруг закачивающей скважины и процесс замещения метана углекислым газом в гидрате может поддерживаться только энергией, выделяемой при образовании гидрата углекислого газа. При интенсивной закачке фронты диссоциации метана и образования углекислого газа сближаются и при крупномасштабном моделировании можно использовать единую поверхность конверсии гидрата метана в гидрат углекислого газа [9,10]. В аналогичной постановке решена задача инжекции углекислого газа в пласт, насыщенный гидратом метана, метаном и водой [11]. Рассмотрение инжекции газообразного CO_2 налагает существенные ограничения на давление инжекции, поскольку при высоких давлениях углекислота существует в жидкой фазе. Утилизация жидкой углекислоты, сопровождающаяся испарением, в глубоко залегающие породы моделировалась в работе [12].

В [13, 14] экспериментально исследовались скорости замещения метана углекислым газом в гидрате, когда CO_2 находится как в газообразном, так и в жидким состоянии в диапазоне температур от 273.2 до 277 К. Найдено, что формирующийся гидрат углекислоты захватывает всю воду, которая высвобождается из гидрата метана. Процесс образования гидрата CO_2 при закачке жидкой углекислоты в породы для создания трещин гидроразрыва может играть негативную роль, препятствуя проникновению проппанта [15]. С другой стороны, образование гидрата CO_2 играет позитивную роль при утилизации парниковых газов [16]. Обзоры технологии извлечения метана из гидратного состояния с одновременной утилизацией углекислого газа, представлены в работах [17–19].

В настоящей работе исследуется инжекция углекислоты в жидким состоянии в пласт, насыщенный гетерогенной смесью воды, свободного метана и гидрата метана в состоянии термодинамического равновесия. Представлена математическая модель реакции замещения метана углекислым газом в гидрате. Получено автомодельное решение задачи. Показано, что наличие свободной воды оказывает существенное влияние на процесс конверсии.

1. ФИЗИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Метод замещения метана углекислом газом в газовом гидрате предполагалось использовать для истощенных месторождений природного газа, содержащих метан в свободном состоянии и гидрат метана. С одной стороны, дополнительные объемы метана высвобождаются из гидратного состояния, а с другой – пласт используется для утилизации CO_2 . Основная возникающая проблема связана с термодинамикой реакции замещения, с необходимостью доставлять энергию для разложения гидрата метана. В работе [9] был определен диапазон параметров, в котором можно реализовать самоподдерживающую реакцию при закачки углекислоты в газообразном состоянии.

Недостатком этого способа является низкая интенсивность закачки CO_2 , поскольку при низких температурах, соответствующих условиям существования гидрата метана, давление инжекции должно быть невелико. В противном случае давление инжекции будет соответствовать давлению, при котором углекислота находится в жидким состоянии. Для этого случая оценим баланс энергии при реализации реакции замещения.

Разность между плотностями энталпии жидкой углекислоты и углекислого газа представляет собой теплоту фазового перехода жидкость – газ и равна $q_{lg} = 2.1 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$. Соответственно, на эту величину уменьшится энергия q_{hcl} , выделяемая при образовании гидрата CO_2 при контакте воды и жидкой углекислоты. В результате $q_{hcl} = 2.04 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$. Поэтому, если разница между теплотой Q_c образования гидрата углекислого газа и теплотой Q_m разложения гидрата метана, рассчитанная на единицу объема, была положительной [20–22] $\delta Q = Q_c - Q_m = \rho_{hc} \cdot q_{hc} - \rho_{hm} \cdot q_{hm} = = 1.1 \cdot 10^3 \cdot 4.14 \cdot 10^5 - 0.9 \cdot 10^3 \cdot 4.27 \cdot 10^5 = 0.711 \cdot 10^8 \text{ Дж/м}^3$, то в случае жидкой углекислоты $\delta Q = Q_{cl} - Q_m = \rho_{hc} \cdot q_{hcl} - \rho_{hm} \cdot q_{hm} = -1.6 \cdot 10^8 \text{ Дж/м}^3$.

Это означает, что существует дефицит энергии, требуемой для разложения гидрата метана, а выделившейся энергии при образовании гидрата углекислого газа для этого недостаточно. Следовательно, при закачке жидкой углекислоты в пласт, содержащий метан в свободном и гидратном состояниях, самоподдерживающаяся реакция замещения метана углекислым газом в гидрате невозможна. Для этого требуется дополнительная энергия, подкачка которой в пласт на значительном удалении от закачивающей скважины весьма проблематична. Однако эта дополнительная энергия может существовать, если помимо гидрата метана и метана в свободном состоянии в пласте имеется свободная вода. Тогда

при контакте жидкой углекислоты с водой при соответствующих термодинамических условиях происходит образование гидрата углекислого газа, сопровождающееся выделением тепла.

Если в начальном состоянии пласт содержит гетерогенную смесь метана в свободном состоянии, гидрата метана и воды, то это означает, что смесь находится в состоянии термодинамического равновесия, когда температура и давление лежат на кривой диссоциации гидрата метана (кривая 3 на рис. 1) на плоскости (T, P) и начальные давление P_0 и температура T_0 связаны соотношением

$$P_0 = P_a \exp \left(A_m + \frac{B_m}{T_0} \right), \quad A_m = 36.09, \quad B_m = -8995 \text{ K.} \quad (1.1)$$

Следует отметить, что такая гетерогенная смесь могла не существовать на начальном этапе разработки газового месторождения, содержащего гидрат, насыщенность которого равна S_{h0} , а образоваться в процессе отбора газа. Если давление понижается и достигает давления диссоциации гидрата при данной температуре пласта, то начинается процесс разложения и S_{h0} уменьшается. При этом температура падает вместе с давлением и переходом воды и газа в свободное состояние. При дальнейшем снижении давления и сопутствующего падения температуры увеличивается доля воды. Тогда начальным состоянием пласта для инъекции углекислоты в жидкой фазе может быть состояние с гидратонасыщенностью S_h , лежащей в интервале $0 < S_h < S_{h0}$.

Кривая диссоциации для гидрата углекислоты определяется из уравнения

$$P = P_a \exp \left(A_c + \frac{B_c}{T} \right), \quad A_c = 39.39, \quad B_c = -10091. \quad (1.2)$$

Представленная на рис. 1 кривая 1 является кривой разложения – образования гидрата углекислого газа (1.2), ниже которой гидрат углекислого газа не существует.

2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Пусть в начальном состоянии пласт содержит гетерогенную смесь метана, его гидрата и воды. При контакте воды и углекислоты в соответствующих термодинамических условиях происходит образование гидрата углекислого газа с выделением тепла. Это тепло расходуется на прогрев матрицы пористой среды и разложение гидрата метана на газ и воду, которая также реагирует с CO_2 , образуя гидрат. Решение задачи о закачки углекислоты в газовой фазе показало [9], что характерный размер области реакции, где происходит разложение гидрата CH_4 и образование гидрата CO_2 , мало по сравнению с характерным размером задачи. Этот факт позволяет заменить область реакции на узкий фронт замещения метана углекислым газом в гидрате. Поскольку узкая зона реакции характеризуется большим градиентом температуры, то математическая модель конверсии гидрата метана в гидрат углекислого газа допускает скачок температуры на поверхности фазового превращения.

Перед поверхностью раздела пласт насыщен гетерогенной смесью метана, гидрата метана и водой. Содержание воды невелико и считаем ее неподвижной, также как гидрат и матрицу пористой среды. В обеих областях выполняются законы сохранения массы, энергии, закон Дарси и уравнения состояния. Система основных уравнений сводится в области 1, содержащей метан, воду и гидрат, к виду:

$$\begin{aligned} \phi S_m \frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_m \mathbf{v}_m &= 0, \quad (\rho C)_1 \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_m C_{pm} \mathbf{v}_m \cdot \operatorname{grad} T = \lambda_1 \Delta T, \\ \mathbf{v}_m &= -\frac{k f(S_m)}{\mu_m} \operatorname{grad} P, \quad P = \rho_m R_m T, \quad S_w = \text{const}, \quad S_{hm} = \text{const}, \\ \lambda_1 &= \phi S_m \lambda_m + \phi S_{hm} \lambda_{hm} + \phi S_w \lambda_w + (1 - \phi) \lambda_s, \quad S_m = 1 - S_w - S_{hm}, \\ (\rho C)_1 &= \phi S_m \rho_m C_m + \phi S_{hm} \rho_{hm} C_{hm} + \phi S_w \rho_w C_w + (1 - \phi) \rho_s C_s. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Область 2 расположена между закачивающей скважиной и фронтом конверсии. Можно показать, что характерное время движения фронта много больше характерного времени перераспределения давления из-за слабой сжимаемости углекислоты в жидком виде. Поэтому с высокой степенью точности можно считать углекислоту несжимаемой жидкостью. В результате получаем

$$\operatorname{div} \mathbf{v}_{cl} = 0, \quad (\rho C)_2 \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_{cl} C_{pcl} \mathbf{v}_{cl} \cdot \operatorname{grad} T = \lambda_2 \Delta T,$$

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{cl} &= -\frac{k f(S_{cl})}{\mu_{cl}} \operatorname{grad} P, \quad S_{hc} = \text{const}, \\ \lambda_2 &= \phi S_{cl} \lambda_{cl} + \phi S_{hc} \lambda_{hc} + (1 - \phi) \lambda_s, \quad S_{cl} = 1 - S_{hc}, \\ (\rho C)_2 &= \phi S_{hc} \rho_{cl} C_{pcl} + \phi S_{hc} \rho_{hc} C_{hc} + (1 - \phi) \rho_s C_s. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Здесь T – температура, P – давление, S – насыщенность, ϕ – пористость, k – проницаемость, μ – вязкость, ρ – плотность, \mathbf{v} – вектор скорости фильтрации, f – относительная фазовая проницаемость, R – газовая постоянная, C – удельная теплоемкость, λ – теплопроводность. Индексы: m , c , s , l – метан, углекислота, скелет пористой среды и жидкость. 1 и 2 – области гидрата метана и гидрата углекислого газа.

В рамках предположения, что разложение гидрата метана и образование гидрата углекислоты происходит в узкой зоне, моделируемой поверхностью разрыва, получаем условие баланса массы CO_2

$$\left[1 - S_{hc} + S_{hc} \frac{\rho_c^{ef}}{\rho_{cl}} \right] V_n = -\frac{k f(S_{cl})}{\phi \mu_{cl}} (\operatorname{grad} P)_{n-}, \quad (2.3)$$

баланса массы CH_4

$$\left[1 - S_w + S_{hm} \frac{\rho_m^{ef}}{\rho_{m*}} \right] V_n = -\frac{k f(S_m)}{\phi \mu_m} (\operatorname{grad} P)_{n+}, \quad (2.4)$$

баланса массы воды с учетом ее неподвижности и равенства эффективных плотностей воды в гидратах метана и углекислоты $\rho_w^{hc} = \rho_w^{hm} = \rho_w^h$

$$S_{hc} = S_{hm} + S_w \frac{\rho_w}{\rho_w^h} \quad (2.5)$$

и закон сохранения энергии

$$\begin{aligned} &[\phi S_{hm} (\rho_{hc} q_{hcl} - \rho_{hm} q_{hm}) + \phi (S_{hc} - S_{hm}) \rho_{hc} q_{hcl}] V_n = \\ &= \lambda_1 (\operatorname{grad} T)_{n+} - \lambda_2 (\operatorname{grad} T)_{n-} + (1 - \phi) \rho_s C_s (T_- - T_+) V_n. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Здесь V – скорость фронта, q – теплота фазового превращения, $P_a = 10^5$ Па – атмосферное давление. Индексы: ef – эффективная плотность газа в гидрате, n – нормаль, $*$ – величины на фронте, плюс и минус – значения на фронте справа и слева.

Левая часть уравнения энергии (2.6) содержит два слагаемых, первое из которых отрицательно и отражает разницу между выделяемой энергией при образовании гидрата CO_2 и энергией, которая поглощается при разложении гидрата CH_4 . Второе слагаемое представляет собой тепло, выделяющееся при образовании гидрата углекислого газа из воды в свободном состоянии.

Пусть пласт, имеющий начальную температуру T_0 , содержит гидрат метана и воду в свободном состоянии, насыщенность которых соответственно S_{hm} и S_w . Оставшуюся часть порового пространства $1 - S_{hm} - S_w$ занимает метан. Поскольку гетерогенная смесь находится в состоянии термодинамического равновесия, то начальное давление P_0 определяется из соотношения (1.1). Температура T_{inj} и давление P_{inj} инжекции в закачивающей скважине представляют собой граничные условия.

3. АВТОМОДЕЛЬНОЕ РЕШЕНИЕ

В линейном приближении основные уравнения в областях 1 и 2 имеют вид соответственно

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \kappa_1 \Delta P, \quad \frac{\partial T}{\partial t} = a_1 \Delta T, \quad \kappa_1 = \frac{k P_0}{\phi \mu_m}, \quad a_1 = \frac{\lambda_1}{(\rho C)_1} \quad (3.1)$$

и

$$\Delta P = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial t} = a_2 \Delta T, \quad a_2 = \frac{\lambda_2}{(\rho C)_2}. \quad (3.2)$$

Рассмотрим одномерный процесс инжекции углекислоты в жидкой фазе в полубесконечный пласт $0 < x < \infty$, где $x = 0$ соответствует закачивающей скважине. Если начальные и граничные значения являются постоянными, то задача имеет автомодельное решение

$$P = P(\zeta), \quad T = T(\zeta), \quad \zeta = \frac{x}{2\sqrt{a_1 t}}, \quad V(t) = \sqrt{\frac{a_1}{t}} \gamma. \quad (3.3)$$

Автомодельное решение уравнений (3.1) и (3.2) имеет вид

$$\gamma < \zeta < \infty : \quad T(\zeta) = T_0 + (T_+ - T_0) \frac{\operatorname{erfc}(\zeta)}{\operatorname{erfc}(\gamma)}, \quad (3.4)$$

$$P(\zeta) = P_0 + (P_* - P_0) \frac{\operatorname{erfc}(\zeta \sqrt{a_1/\kappa_1})}{\operatorname{erfc}(\gamma \sqrt{a_1/\kappa_1})}, \quad (3.5)$$

$$0 < \zeta < \gamma : \quad T(\zeta) = T_{inj} + (T_- - T_{inj}) \frac{\operatorname{erf}(\zeta \sqrt{a_1/a_2})}{\operatorname{erf}(\gamma \sqrt{a_1/a_2})}, \quad (3.6)$$

$$P(\zeta) = P_{inj} + \frac{P_* - P_{inj}}{\gamma} \zeta. \quad (3.7)$$

Подставляя решения (3.4)–(3.7) в уравнения (2.3)–(2.6) и учитывая уравнение (1.1) получаем систему трансцендентных уравнений в безразмерной форме для определения параметров γ , T_+ , T_- , P_* , которая замыкается алгебраическим выражением (2.5) для насыщенности S_{hc} гидрата углекислого газа.

$$\left[1 - S_w + S_{hm} \left(\frac{\rho_m^{ef} R_m T_0}{P_{inj}} - 1 \right) \right] \gamma = \sqrt{\frac{\kappa_1}{\pi a_1}} S_m \left(\frac{P_*}{P_0} - 1 \right) \frac{\exp(-\gamma^2 a_1/\kappa_1)}{\operatorname{erfc}(\gamma \sqrt{a_1/\kappa_1})}, \quad (3.8)$$

$$\left[1 - S_{hc} + S_{hc} \frac{\rho_c^{ef}}{\rho_{cl}} \right] \gamma + \frac{\kappa_2}{2a_1} S_{cl} \left(\frac{P_*}{P_{inj}} - 1 \right) = 0, \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \phi \frac{\sqrt{\pi} a_1}{\lambda_1 T_0} \left(S_{hm} \Delta Q + S_w \frac{\rho_w}{\rho_w^h} q_{hc} \rho_{hc} \right) - \frac{\sqrt{\pi} (1 - \phi) a_1 \rho_s C_s}{\lambda_1} \left(\frac{T_-}{T_0} - \frac{T_+}{T_0} \right) = \\ = \left(\frac{T_+}{T_0} - 1 \right) \frac{\exp(-\gamma^2)}{\gamma \operatorname{erfc}(\gamma)} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \sqrt{\frac{a_1}{a_2}} \left(\frac{T_-}{T_0} - \frac{T_{inj}}{T_0} \right) \frac{\exp(-\gamma^2 a_1/a_2)}{\gamma \operatorname{erf}(\gamma \sqrt{a_1/a_2})}, \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\ln \frac{P_*}{P_a} = 36.09 - \frac{8995}{T_+}. \quad (3.11)$$

Заметим, что в балансовом соотношении на поверхности раздела (3.8) для массы метана также, как и в основном уравнении, использовалась линеаризация и плотность газообразного метана аппроксимировалась выражением $\rho_{m*} \approx R_m T_0 / P_{inj}$. Давление на фронте близко к давлению инжекции поскольку фронт конверсии движется медленно, а изменения начальной температуры невелики, т.к. значительная часть энергии расходуется на диссоциацию гидрата метана и нагрев горных пород. Уравнение Клаузиуса–Клапейрона, связывающее температуру и давление образования гидрата CO_2 не учитывается, поскольку значения давления P_* и температуры T_* на фронте конверсии всегда соответствуют условиям существования гидрата углекислого газа.

Задача в линейной постановке существенно упрощает метод решения, поскольку система трансцендентных уравнений (3.8)–(3.11) расщепляется. В результате автомодельная скорость движения γ и давление P_* находятся в процессе решения уравнений (3.8), (3.9) независимо от уравнения энергии. Затем из последнего уравнения системы определяется температура T_+ диссоциации гидрата метана, а из уравнения энергии (3.10) вычисляется температура образования гидрата углекислого газа T_- . Были проведены также расчеты для нелинейной задачи, которые показали, что при данном методе линеаризации решения линейной и нелинейной задачи мало отличаются друг от друга. Это свидетельствует о том, что управляющим фактором процесса, являются гидродинамические процессы.

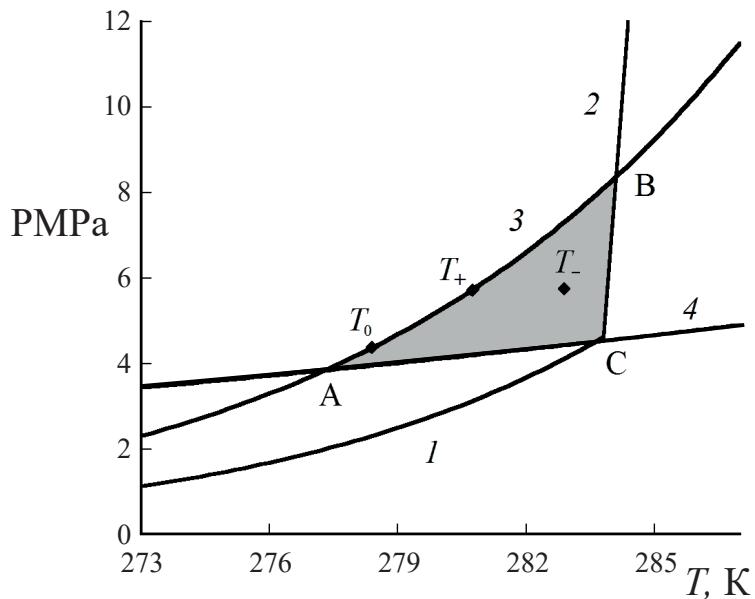


Рис. 1. Термодинамическая диаграмма существования гидратов метана и углекислого газа: 1 – кривая диссоциации гидрата CO_2 на газ и воду; 2 – кривая диссоциации гидрата CO_2 на жидкую углекислоту и воду; 3 – кривая диссоциации гидрата CH_4 ; 4 – кривая кипения жидкой углекислоты. Область существования гидрата CO_2 расположена над кривой 1 и левее кривой 2.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Анализ термодинамической диаграммы (рис. 1) позволяет предсказать область начальной температуры и начального давления, для которой может реализовываться реакция замещения метана углекислотой в гидрате. В начальном состоянии гетерогенная смесь гидрата метана, газообразного метана и воды находится в состоянии термодинамического равновесия, поэтому точка T_0 , соответствующая начальному состоянию, лежит на кривой 3 и может располагаться как выше, так и ниже точки A. Предполагается, что гидрат метана разлагается под действием тепла, которое выделяется при образовании гидрата CO_2 . Поэтому точка T_+ будет лежать выше на кривой 3, чем точка T_0 и определяться значением давления на фронте реакции. Для осуществления подтока тепла из области гидрата углекислого газа в область гидрата метана необходимо, чтобы $T_- > T_+$. Соответственно точка T_- будет иметь более высокую температуру при таком же давлении и располагаться правее. Температура T_0 не может быть слишком большой, чтобы точка T_- не вышла за пределы существования гидрата CO_2 , который ограничен кривыми 1 и 2. Таким образом, условие реализации реакции замещения при закачки жидкой углекислоты состоит в том, чтобы точка T_- располагалась внутри заштрихованного треугольника ABC.

Проведенные расчеты показали, что реализации реакции замещения способствует высокая пористость горных пород и значительные объемы воды в свободном состоянии. На рис. 2 представлено характерные распределения температур за и перед фронтом реакции, а также температуры кипения углекислоты, как функции давления [22], для случая существования реакции замещения. Решение корректно, т.к. температура за фронтом в области углекислоты больше, чем температура в области перед фронтом и меньше чем температура кипения жидкой углекислоты.

Скачок температуры на фронте реакции отражает существование переходной зоны с большим градиентом температуры, который возникает из-за того, что характерное время течения определяется диффузионным коэффициентом k в уравнении для давления, который много больше коэффициентов температуропроводности a . Поэтому с большой степенью точности эта градиентная зона может быть заменена на поверхность разрыва температуры [9].

При уменьшении пористости с $\phi = 0.3$ до $\phi = 0.2$ увеличивается масса горных пород, поглощающих энергию и падает масса свободной воды, переход которой в гидратное состояние происходит с выделением тепла (рис. 3). Поэтому вычисления дают результат $T_+ > T_-$, который противоречит постановке задачи, где предполагалось, что диссоциация гидрата метана происходит за счет выделения

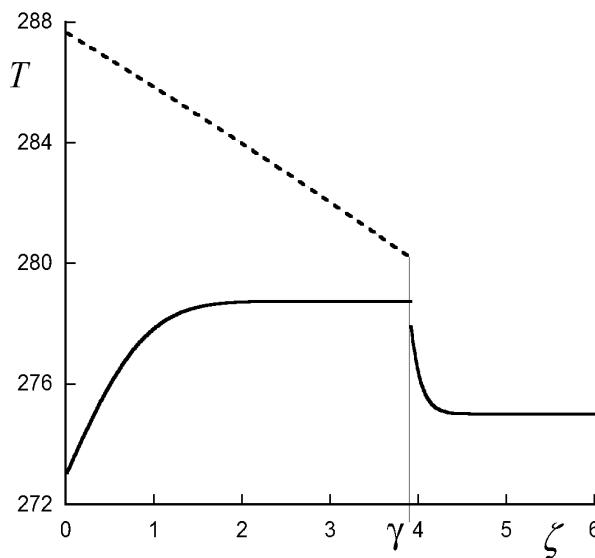


Рис. 2. Характерное распределение температуры при конверсии гидрата метана в гидрат углекислого газа (сплошная кривая). Точечная линия соответствует температуре жидкой углекислоты, вычисленной по распределению давления. $\phi = 0.3$, $k = 10^{-15} \text{ м}^2$, $S_{hm} = 0.2$, $S_w = 0.22$, $T_0 = 275 \text{ K}$, $T_{inj} = 273 \text{ K}$, $P_{inj} = 5 \text{ МПа}$.

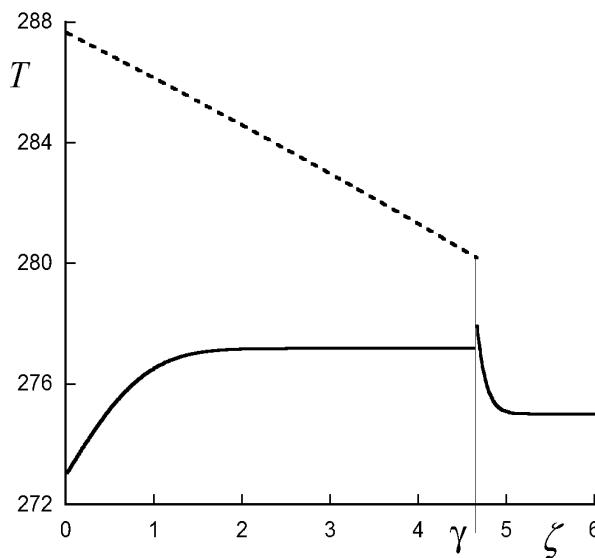


Рис. 3. Распределение температуры при недостатке энергии для реализации реакции замещения. $\phi = 0.2$. Остальные параметры как на рис. 2.

тепла при образовании гидрата углекислоты. Следовательно, при таких параметрах без притока тепла извне реакция конверсии гидрата метана в гидрат углекислого газа невозможна.

Уменьшение давления инжекции в закачивающей скважине приводит к качественному изменению режима, представлено на рис. 4. Температура T_- образования гидрата CO_2 становится больше температуры T_+ диссоциации гидрата CH_4 , что свидетельствует о допустимости реакции замещения. Падение температуры T_+ объясняется снижением давления инжекции и, соответственно, давления на фронте, которое является давлением диссоциации метана. Однако снижение давления в области за фронтом вызывает другой эффект, заключающийся в снижении температуры кипения жидкой углекислоты. В результате, в окрестности фронта, как показывают расчеты, температура углекислоты становится выше температуры кипения и жидкую фазу находится в перегретом состоянии. Для корректного описания этого режима конверсии требуется модифицировать математическую модель и ввести за фронтом область кипения жидкой углекислоты.

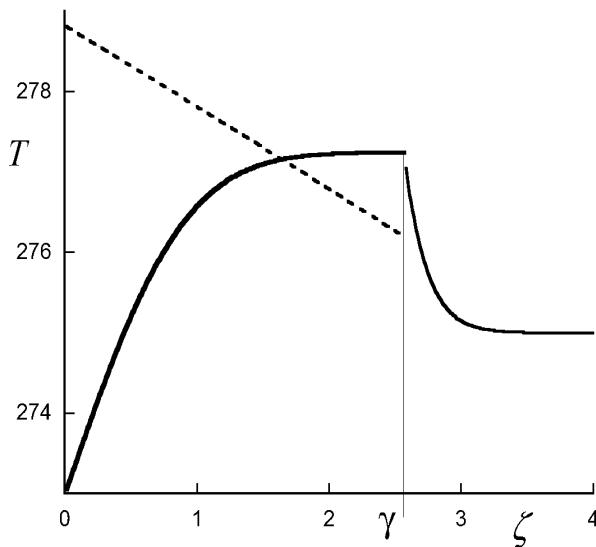


Рис. 4. Распределение температуры свидетельствует о перегреве жидкой углекислоты и её кипении в окрестности фронта. $P_{inj} = 4$ МПа. Остальные параметры как на рис. 3.

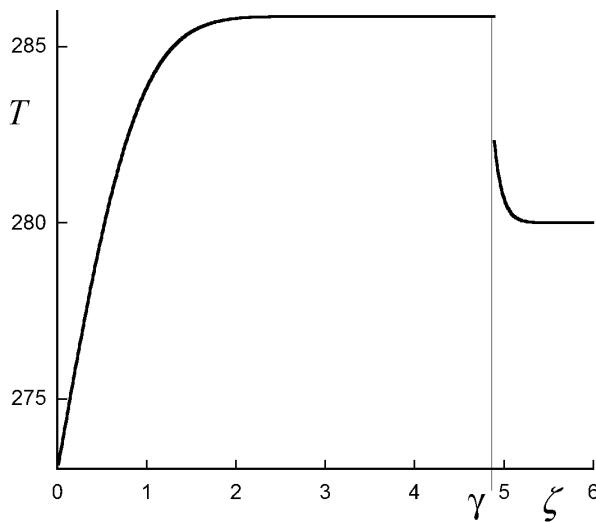


Рис. 5. Распределение температуры при избыточном выделении энергии для реализации реакции замещения. $\phi = 0.25$, $S_w = 0.25$, $P_{inj} = 8$ МПа, $T_0 = 280$ К. Остальные параметры как на рис. 2.

При высокой начальной температуре пласта, больших значениях пористости и водонасыщенности вычисления свидетельствуют о высокой температуре за фронтом $T_- = 285.86$ К (рис. 5). Из фазовой диаграммы (рис. 1) видно, что это значение температуры лежит правее кривой 2, соответственно вне зоны существования гидрата углекислоты. Следовательно, при таких значениях параметров реакция замещения метана в гидрате углекислым газом не реализуется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена задача о замещении метана углекислым газом в гидрате при инжекции жидкой фазы CO_2 в пласт, насыщенный гетерогенной смесью гидрата метана, метана и воды. Предложена математическая модель процесса, в предположении, что область перехода гидрата метана в гидрат углекислого газа мала и может быть заменена поверхностью замещения. Из законов сохранения выведены условия на поверхности конверсии. Представлена термодинамическая диаграмма процесса, позво-

ляющая предсказать основные свойства решений. В автомодельном приближении задача сводится к численному исследованию системы трансцендентных уравнений на поверхности раздела.

Показано, что при инжекции жидкого CO₂ конверсия гидрата метана в гидрат углекислого газа при отсутствии подтока тепла извне возможна только при наличии в пласте свободной воды. Если водонасыщенность мала, то энергии для диссоциации гидрата метана недостаточно. Для относительно высокой водонасыщенности при образовании гидрата CO₂ из свободной воды происходит выделение избыточного тепла, препятствующего полному переходу углекислоты в гидрат. Также расчеты показывают, что при невысокой интенсивности инжекции жидкой углекислоты формируется режим течения с испарением и образованием углекислого газа. Реализации реакции замещения способствует высокая пористость пласта и небольшая теплоемкость горных пород. Режимы конверсии проиллюстрированы графически.

Работа выполнена по теме государственного задания (№ госрегистрации: 124012500442-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ohgaki K., Takano K., Sangawa H.* Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates-phase equilibria for CO₂-CH₄ mixed hydrate system // *J. Chem. Eng. Jpn.* 1996. V. 29. P. 478–483.
2. *Goel N.* In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: Current knowledge and issues // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2006. V. 51. P. 169–184.
3. *Zhou X, Fan S, Liang D, Du J.* Determination of appropriate condition on replacing from hydrate with carbon dioxide // *Energy Convers. Manag.* 2008. V. 49. P. 2124–2129.
4. *Rossi F., Gambelli A.M., Sharma D.K., Castellani B., Nicolini A., Castaldi M.J.* Experiments on methane hydrates formation in seabed deposits and gas recovery adopting carbon dioxide replacement strategies // *Appl. Therm. Eng.* 2019. V. 148. P. 371–381.
5. *Gambelli A.M., Rossi F.* Natural gas hydrates: comparison between two different applications of thermal stimulation for performing CO₂ replacement // *Energy*. 2019. V. 172. P. 423–434.
6. *White M.D., Wurstner S.K., McGrail B.P.* Numerical studies of methane production from Class 1 gas hydrate accumulations enhanced with carbon dioxide injection // *Marine Petrol. Geol.* 2011. V. 28. P. 546–560.
7. *Цыпкин Г.Г.* Образование гидрата углекислого газа при его инжекции в истощенное месторождение углеводородов // *Изв. РАН. МЖГ.* 2014. № 6. С. 101–108.
8. *Хасанов М.К.* Математическая модель образования гидрата диоксида углерода при инжекции углекислого газа в метаногидратный пласт // *Теоретические основы химической технологии.* 2017. Т. 51. № 5. С. 499–509.
9. *Цыпкин Г.Г.* Термодинамические условия образования гидрата CO₂ при инжекции углекислоты в пласт, содержащий гидрат метана // *Изв. РАН. МЖГ.* 2018. № 5. С. 103–112.
10. *Tsyplkin G.G.* Analytical study of CO₂–CH₄ exchange in hydrate at high rates of carbon dioxide injection into a reservoir saturated with methane hydrate and gaseous methane // *Energy*. 2021. V. 233. 121115.
11. *Цыпкин Г.Г.* Математическая модель замещения метана в гидрате углекислым газом при его инжекции в пласт, насыщенный смесью гидрата, метана и воды // *Труды МИАН им. В.А. Стеклова.* 2023. Т. 322. С. 233–240.
12. *Afanasyev A.A.* Multiphase compositional modelling of CO₂ injection under subcritical conditions: The impact of dissolution and phase transitions between liquid and gaseous CO₂ on reservoir temperature // *Int. J. Greenhouse Gas Control.* 2013. V. 19. P. 731–742.
13. *Hirohama S., Shimoyama Y., Wakabayashi A., et al.* Conversion of CH₄-hydrate to CO₂-hydrate in liquid CO₂ // *J. Chem. Eng. Japan.* 1996. V. 29. N 6. P. 1014–1020.
14. *Ota M., Morohashi K., Abe Y., et al.* Replacement of CH₄ in the hydrate by use of liquid CO₂ // *Energy Convers. Manag.* 2005. V. 46. P. 1680–1691.
15. *Sun X., Wang Z., Sun B., Wang W.* Research on hydrate formation rules in the formations for liquid CO₂ fracturing // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2016 V. 33. P. 1390–1401.
16. *Agrawal R., Kumar Y., Sarkhel R., et al.* Enhancing the CO₂ sequestration potential in subsea terrain by hydrate formation from liquid CO₂ // *Energy and Fuels.* 2023. V. 37. N 19. P. 14961–14976.
17. *Majid A.A.A.* Gas hydrate technological applications: From energy recovery to carbon capture and storage // *Gas Sci. Eng.* 2024. V. 131. 205455.

18. Wilson I., Saini S., Sreenivasan H., et al. Review and Perspectives of Energy-Efficient Methane Production from Natural Gas Hydrate Reservoirs Using Carbon Dioxide Exchange Technology // Energy and Fuels. 2023. V. 37. N. 14. P. 9841–9872.
19. Mwakipunda G.Ch., Abelly E.N., Mgimba M.M., et al. Critical Review on Carbon Dioxide Sequestration Potentiality in Methane Hydrate Reservoirs via CO₂-CH₄ Exchange: Experiments, Simulations, and Pilot Test Applications // Energy and Fuels. 2023. V. 37. N 15. P. 10843-10868.
20. Anderson G.K. Enthalpy of dissociation and hydration number of methane hydrate from the Clapeyron equation // J. Chem. Thermodyn. 2004. V. 36. P. 1119–1127.
21. Anderson G.K. Enthalpy of dissociation and hydration number of carbon dioxide hydrate from the Clapeyron equation // J. Chem. Thermodyn. 2003. V. 35. P. 1171–1183.
22. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Наука. ФИЗМАТЛИТ. Москва. 1972. 270 с.

REACTION OF METHANE REPLACEMENT WITH CARBON DIOXIDE IN HYDRATE DURING INJECTION OF LIQUID CARBON DIOXIDE INTO FORMATION

G. G. Tsypkin^{a,*}

^a*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS, Moscow, Russia*

**e-mail: tsypkin@ipmnet.ru*

The problem of liquid carbon dioxide injection into a formation containing methane hydrate, water and free methane is considered. Estimates of the main parameters show that the reaction of methane hydrate substitution by carbon dioxide hydrate without external heat influx is possible only in the presence of free water in the rock. Based on the analysis of the thermodynamic diagram of the phase state, a mathematical model of liquid CO₂ injection accompanied by the reaction of methane substitution by carbon dioxide in the hydrate is formulated. It is assumed that the region of methane hydrate decomposition and carbon dioxide hydrate formation can be approximated by a narrow front. The found asymptotic solution reduces the problem to a numerical study of transcendental equations. Based on the results of numerical experiments, characteristic regimes of liquid carbon dioxide injection are presented, allowing the substitution reaction to occur.

Keywords: porous medium, hydrate, methane, liquid carbon dioxide, water, substitution reaction, front of conversion