

УДК 532.546

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОНВЕРСИИ ГИДРАТА CH_4 В ГИДРАТ CO_2 ПРИ БОЛЬШИХ СКОРОСТЯХ ИНЖЕКЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ПЛАСТ

© 2021 г. Г. Г. Цыпкин^{1,*}

Представлено академиком РАН А.Г. Куликовским 22.09.2020 г.

Поступило 29.09.2020 г.

После доработки 29.09.2020 г.

Принято к публикации 01.10.2020 г.

Предложена математическая модель замещения метана углекислым газом в гидрате при высоких скоростях инъекции углекислого газа в пласт. Зона реакции замещения моделируется фронтом конверсии гидрата метана в гидрат углекислого газа. Проведено сравнение с режимом, учитывающим образование двух поверхностей фазовых переходов – фронта диссоциации гидрата CH_4 и фронта образования гидрата CO_2 . Показано, что высокое давление инъекции подавляет диссоциацию гидрата метана и реакция замещения не реализуется. При значительных объемах гидрата в пласте реализуется только частичное образование гидрата углекислого газа. Построена критическая диаграмма режимов реакции замещения.

Ключевые слова: пористая среда, гидрат, метан, углекислый газ, реакция замещения, фронт конверсии

DOI: 10.31857/S2686740020060188

1. В работе [1] был предложен метод утилизации углекислого газа и добычи остаточного метана в истощенных месторождениях, содержащих гидрат метана. Предполагалось организовать инъекцию углекислоты в пласт в таком режиме, чтобы молекулы углекислого газа замещали молекулы метана в гидрате. Метод основан на том факте, что энергия, требуемая для диссоциации гидрата метана, выделяется при образовании гидрата углекислоты. Оценки показали, что при расчете на единицу объема, баланс энергии является положительным, температура пласта повышается и процесс замещения метана углекислым газом может быть реализован [2].

Процесс замещения метана углекислым газом в гидрате является двухступенчатым. Вначале гидрат CH_4 разлагается на свободный метан и воду, а затем вода соединяется с углекислым газом и образует гидрат CO_2 , поскольку при фиксированном давлении гидрат углекислого газа существует при более высокой температуре, нежели гидрат метана (рис. 1).

Математическая модель разложения гидрата CH_4 , сосуществующего с газообразным метаном,

была представлена в [3], а модель образования гидрата углекислоты при контакте CO_2 с гетерогенной смесью воды и свободного метана в работе [4]. Синтез этих двух математических моделей позволяет провести расчеты преобразования гидрата метана в гидрат углекислого газа при тепло-

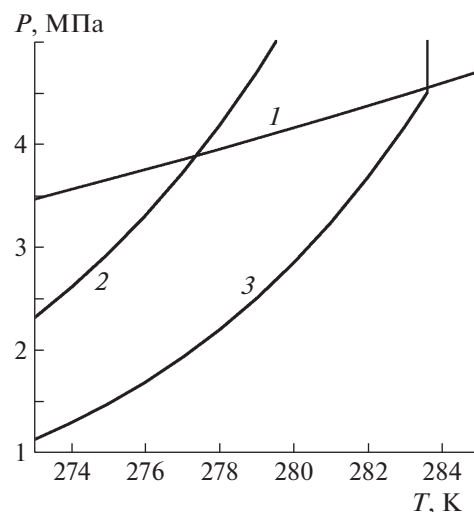


Рис. 1. Фазовая диаграмма. 1 – линия фазового равновесия жидкого и газообразного состояния CO_2 . 2 и 3 – кривые диссоциации гидратов CH_4 и CO_2 соответственно. Области существования гидратов расположены выше кривых диссоциации.

¹ Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: tsypkin@ipmnet.ru

вом воздействии на пласт, когда формируются два фронта – фронт диссоциации гидрата метана и фронт образования углекислого газа [5, 6].

Основные трудности, возникающие при моделировании таких течений, связаны с наличием нескольких фаз и компонент, существованием двух и более неизвестных подвижных границ фазовых превращений, а также с образованием узких областей с большими градиентами температуры. Поэтому большой интерес представляет формулировка упрощенных математических моделей, допускающих детальный анализ исследуемых процессов.

В работе [7] было показано, что при высокой скорости инъекции тепловой поток от закачивающей скважины пренебрежимо мал и не влияет на процесс замещения метана углекислым газом. В этом случае реакция замещения поддерживается только теплом, выделяемым при образовании гидрата CO₂. Для таких режимов инъекции характерно близкое расположение двух фронтов, так что расстояние между ними много меньше характерного линейного масштаба задачи. В настоящей работе это обстоятельство используется для упрощения задачи и два близкорасположенных фронта заменяются одной поверхностью, моделирующей узкую зону реакции замещения, в которой происходит разложение гидрата метана и образование гидрата CO₂. Сформулированы условия на подвижной поверхности реакции замещения. Показано, что повышение давления инъекции приводит к подавлению разложения гидрата метана и прекращению реакции замещения, а при высоком начальном содержании гидрата реализуется только частичное образование гидрата углекислого газа.

2. Узкую область, в которой происходит замещение метана углекислым газом в гидрате, заменим на единый фронт реакции замещения. Тогда, перед фронтом в области 1 пористая среда насыщена гидратом метана и метаном, а за фронтом в области 2 – углекислым газом и его гидратом. Предположим несжимаемость и неподвижность матрицы пористой среды и гидратов. Основные уравнения в обеих областях представляют собой законы сохранения массы и энергии, закон Дарси и уравнения состояния газов:

$$\begin{aligned} \phi \frac{\partial}{\partial t} (1 - S_h) \rho_i + \operatorname{div} \rho_i \mathbf{v}_i &= 0, \\ (\rho C)_{1,2} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_i C_i \mathbf{v}_i \cdot \operatorname{grad} T &= \lambda_{1,2} \Delta T, \\ \frac{\partial S_h}{\partial t} = 0, \quad \mathbf{v}_i &= -\frac{k f(S_h)}{\mu_i} \operatorname{grad} P, \\ P &= \rho_i R_i T, \quad i = m, c, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= \phi(1 - S_j) \lambda_{m,c} + \phi S_h \lambda_h + (1 - \phi) \lambda_s, \\ (\rho C)_{1,2} &= \phi(1 - S_h) \rho_{m,c} C_{m,c} + \phi S_h \rho_h C_h + (1 - \phi) \rho_s C_s. \end{aligned}$$

Здесь 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 – метан, углекислый газ и скелет пористой среды, 1 и 2 – области гидрата метана и гидрата углекислого газа.

Из фазовой диаграммы следует, что в рассматриваемом диапазоне параметров изменения давления и температуры много меньше абсолютных значений и применимо линейное приближение. Тогда основные уравнения приводятся к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= a_{1,2} \Delta T, \quad \frac{\partial P}{\partial t} = \kappa_{1,2} \Delta P, \\ \kappa_1 &= \frac{k P_0}{\phi \mu_m}, \quad \kappa_2 = \frac{k P_{inj}}{\phi \mu_c}. \end{aligned} \quad (2)$$

3. Как было показано в работе [7], с увеличением скорости инъекции расстояние между фронтом разложения гидрата метана и фронтом образования гидрата углекислого газа уменьшается, а градиент температуры в промежуточной области возрастает. Область резкого изменения температуры возникает в высокопроницаемых породах из-за существенной разности между коэффициентами диффузии в уравнениях для давления и температуры $\kappa_{1,2} \gg a_{1,2}$. Введение фронта замещения предполагает наличие скачка температуры на фронте. Условия на этой поверхности представляют собой условия баланса масс метана и углекислого газа, а также закон сохранения энергии, учитывающий поглощение тепла при разложении гидрата CH₄ и выделение тепла при образовании гидрата CO₂:

$$\left[1 - S_h + S_h \frac{\rho_m^{ef}}{\rho_{m^*}} \right] V_n = -\frac{k f(S_h)}{\phi \mu_m} (\operatorname{grad} P)_{n+}, \quad (3)$$

$$\left[1 - S_h + S_h \frac{\rho_c^{ef}}{\rho_{c^*}} \right] V_n = -\frac{k f(S_h)}{\phi \mu_c} \operatorname{grad} P_{n-}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} [(1 - \phi) \rho_s C_s (T_- - T_+) - \phi S_h \delta Q - \\ - \phi S_h (\rho_c^{ef} C_p^c T_- - \rho_m^{ef} C_p^m T_+)] V_n &= \\ = \lambda_1 (\operatorname{grad} T)_{n+} - \lambda_2 (\operatorname{grad} T)_{n-}. \end{aligned} \quad (5)$$

Система законов сохранения дополняется уравнением кривой диссоциации гидрата CH₄

$$\begin{aligned} P_* &= P_f(T_+) \equiv P_a \exp\left(A + \frac{B}{T_+}\right), \\ A &= 36.09, \quad B = -8995. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь V – скорость фронта, $\delta Q = q_c - q_m$ – теплота фазового превращения. Индексы: ef – эффективная плотность газа в гидрате, n – нормаль, $*$ – величины на фронте, плюс и минус – значения на фронте справа и слева.

Уравнение энергии включает слагаемое, отвечающее за поток тепла от закачивающей скважины. Это требуется для контроля используемого приближения. Если перенос тепла от закачивающей скважины будет вносить заметный вклад в уравнении энергии, то это значит, что приближение с одним фронтом неприменимо.

4. Рассмотрим процесс замещения в одномерном приближении для полуограниченного резервуара $x > 0$. Пусть точка $x = 0$ соответствует скважине, закачивающей углекислый газ при температуре T_{inj} и давлении P_{inj} . Тогда начальные и граничные условия имеют вид

$$t = 0: T = T_0, \quad P = P_0; \quad x = 0: T = T_{inj}, \quad P = P_{inj}.$$

Если начальные и граничные значения постоянны, то задача имеет автомодельное решение

$$P = P(\zeta), \quad T = T(\zeta), \quad \zeta = \frac{x}{2\sqrt{a_1 t}}, \quad V(t) = \sqrt{\frac{a_1}{t}} \gamma. \quad (7)$$

Автомодельные решения системы (2) имеют вид

$$\gamma < \zeta < \infty: \quad T(\zeta) = T_0 + (T_+ - T_0) \frac{\operatorname{erfc}(\zeta)}{\operatorname{erfc}(\gamma)}, \quad (8)$$

$$P(\zeta) = P_0 + (P_* - P_0) \frac{\operatorname{erfc}(\zeta \sqrt{a_1/\kappa_1})}{\operatorname{erfc}(\gamma \sqrt{a_1/\kappa_1})}; \quad (9)$$

$$0 < \zeta < \gamma: \quad T(\zeta) = T_{inj} + (T_- - T_{inj}) \frac{\operatorname{erf}(\zeta \sqrt{a_1/a_2})}{\operatorname{erf}(\gamma \sqrt{a_1/a_2})}, \quad (10)$$

$$P(\zeta) = P_{inj} + (P_* - P_{inj}) \frac{\operatorname{erf}(\zeta \sqrt{a_1/\kappa_2})}{\operatorname{erf}(\gamma \sqrt{a_1/\kappa_2})}. \quad (11)$$

Подставляя решения (8)–(11) в условия на подвижной границе (3)–(6), получаем систему четырех трансцендентных уравнений в безразмерном виде для определения искомых параметров γ , T_+ , T_- , P_* , которая решалась численно при характерных значениях параметров.

На рис. 2 представлено сравнение результатов расчетов с использованием предложенной однофронтной математической модели и модели, которая включает фронты диссоциации гидрата CH_4 и образования гидрата CO_2 , разделенные областью, насыщенной водой и метаном. При высоких скоростях инъекции расчеты свидетельствуют о совпадении результатов с достаточной высокой точностью. При увеличении скорости инъекции использование двухфронтной модели приводит к результатам, трактовка которых затруднительна, поскольку наличие двух неизвестных подвижных границ существенно усложняет

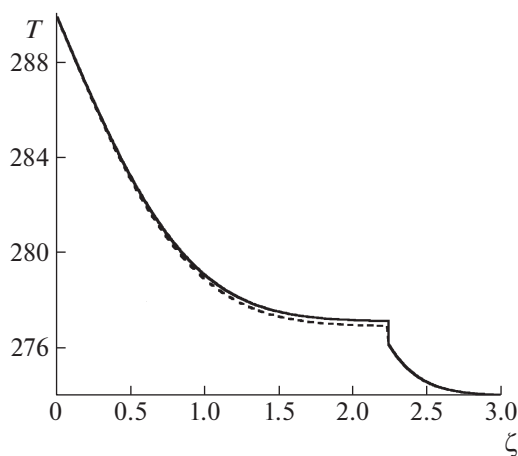


Рис. 2. Сравнение результатов расчетов по двухфронтной (пунктирная линия) и однофронтной (сплошная линия) моделям. $\phi = 0.2$, $S_h = 0.4$, $k_0 = 5 \times 10^{-15} \text{ м}^2$, $P_0 = 2.8 \text{ МПа}$, $P_{inj} = 3.4 \text{ МПа}$, $T_0 = 274 \text{ К}$, $T_{inj} = 290 \text{ К}$.

задачу. Это дает основание для использования более простой однофронтной математической модели.

Как показывают расчеты, скорость распространения фронта и значение давления на фронте, главным образом, зависят от начального и граничного давления, а также от проницаемости среды. Температура инъекции не влияет на параметры процесса при больших скоростях закачки, когда автомодельная скорость фронта $\gamma > 2$ (рис. 3). Значения температуры за и перед фронтом, как показывают численные эксперименты, зависят от массы гидрата в единице объема, начальной температуры, проницаемости и давления инъекции. Тепло, выделяемое при образовании гидрата углекислого газа, расходуется на прогрев пласта и диссоциацию гидрата метана.

На рис. 3а представлены распределения температуры при различных значениях начальной температуры. При низкой начальной температуре значительная часть энергии расходуется на прогрев пласта, поэтому температура за фронтом увеличивается незначительно. При более высокой начальной температуре на прогрев пласта затрачивается значительно меньше энергии, поскольку разница между начальной температурой и температурой T_+ диссоциации гидрата метана уменьшается. В результате скачок температуры на фронте увеличивается вместе с температурой пласта T_- за фронтом, которая может превышать температуру образования гидрата углекислого газа, вычисленной по значению давления P_* на фронте. Это противоречие термодинамического характера означает, что происходит только частичное образование

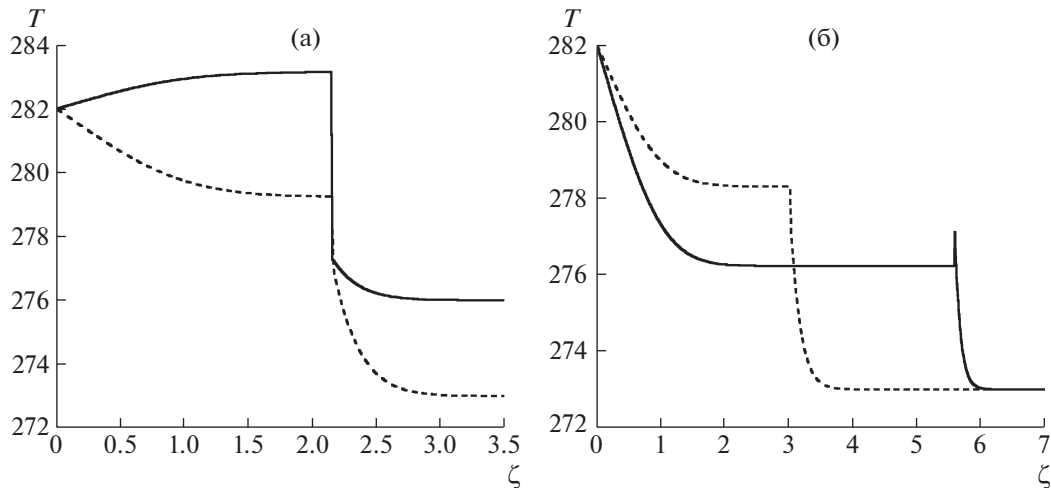


Рис. 3. Влияние начальной температуры (а) и гидратонасыщенности (б) на распределения температур за и перед фронтом замещения. $\phi = 0.25$, $k_0 = 3 \times 10^{-14}$ м², $P_0 = 3.4$ МПа, $P_{inj} = 3.9$ МПа. б – $S_h = 0.5$ – пунктирная линия, $S_h = 0.3$ – сплошная линия.

гидрата CO_2 и данная модель не дает адекватного описания процесса конверсии.

Рис. 3б иллюстрирует зависимость режима конверсии от гидратонасыщенности пласта. При уменьшении гидратонасыщенности скорость

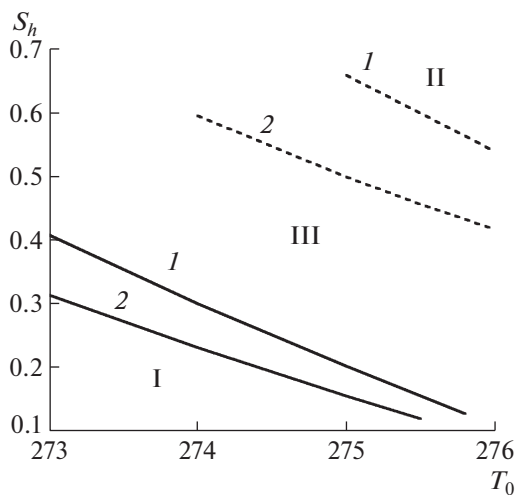


Рис. 4. Критическая диаграмма. Кривые 1, 2 соответствуют $\phi = 0.25$ и $\phi = 0.3$. На сплошных линиях $T_- = T_+$, на пунктирных линиях T_- больше температуры существования гидрата CO_2 . I – область несуществования реакции замещения из-за дефицита энергии. II – область частичного образования гидрата CO_2 . III – область существования реакции полного замещения метана углекислым газом в гидрате. $k = 3 \times 10^{-14}$ м², $T_{inj} = 282$ К, $P_0 = 3.4$ МПа, $P_{inj} = 3.9$ МПа.

фронта увеличивается вместе с проницаемостью, количество выделяемой энергии снижается и температура за фронтом может опуститься ниже температуры диссоциации гидрата метана $T_- < T_+$. Возникает противоречие термодинамического характера предложенной математической модели, поскольку предполагалось, что разложение гидрата метана инициируется теплом, выделяющимся при образовании гидрата углекислого газа. Это свидетельствует о недостаточном количестве тепла для реализации реакции замещения. Поэтому, если количество гидрата в единице объема невелико, то процесс замещения может быть осуществлен только при прогреве пласта.

На рис. 4 представлена критическая диаграмма существования различных режимов инъекции.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме государственного задания (№ госрегистрации АААА-А20-120011690131-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ohgaki K., Takano K., Sangawa H. Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates-phase equilibria for CO_2 - CH_4 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. Цыпкин Г.Г. Математическая модель диссоциации газовых гидратов, сосуществующих с газом в пластах // ДАН. 2001. Т. 381. № 1. С. 56–59.

4. Цыпкин Г.Г. Образование гидрата углекислого газа при его инъекции в истощенное месторождение углеводородов // Изв. РАН. МЖГ. 2014. № 6. С. 101–108.
5. Шаганов В.Ш., Хасанов М.К. Режимы восстановления метана из гахогидрата при инъекции теплого диоксида углерода в пористую среду // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 5. С. 753–761.
6. Хасанов М.К. Математическая модель образования гидрата диоксида углерода при инъекции углекислого газа метаногидратный пласт // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51. № 5. С. 499–509.
7. Цыпкин Г.Г. Термодинамические условия образования гидрата CO_2 при инъекции углекислоты в пласт, содержащий гидрат метана // Изв. РАН. МЖГ. 2018. № 5. С. 103–112.

MATHEMATICAL MODEL OF THE CONVERSION OF CH_4 HYDRATE TO CO_2 HYDRATE AT HIGH RATES OF CARBON DIOXIDE INJECTION INTO THE RESERVOIR

G. G. Tsypkin^a

^a *Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS A.G. Kulikovsky

A mathematical model of methane replacement with carbon dioxide in hydrate at high rates of injection of carbon dioxide into the formation is presented. The replacement reaction zone is modeled by the front of methane hydrate conversion into a hydrate of carbon dioxide. Comparison with the regime taking into account the formation of two surfaces of phase transitions – of the CH_4 hydrate dissociation front and the hydrate formation front CO_2 is given. It is shown that high injection pressure suppresses dissociation of methane hydrate and the reaction is not realized. When significant volumes of hydrate in the reservoir, only partial the formation of carbon dioxide hydrate occurs. The critical diagram of the reaction regimes is provided.

Keywords: porous media, hydrate methane, carbon dioxide, reaction of replacement, front of conversion