

Оценка различных доступных опций в пакетах гидродинамического моделирования для моделирования захоронения углекислого газа в геологические структуры различных типов

Д.П. Аникеев*, Э.С. Аникеева**

Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва, Россия

E-mail: *anikeev@ogri.ru, **esanikeeva@ogri.ru

Аннотация. В статье представлен обзор нескольких способов захоронения углекислого газа в пластах для уменьшения углеводородного следа. Также кратко описывается математический аппарат, используемый для описания процессов, протекающих при закачке CO₂ в пласты осадочных и магматических горных пород. Приводятся уравнения химических превращений при взаимодействии углекислоты с породой.

Обсуждается возможность учета процессов, происходящих в пласте, в том числе образования новых минералов в цифровых гидродинамических моделях пластов.

Ключевые слова: захоронение CO₂, химические реакции в пласте, гидродинамическое моделирование.

Для цитирования: Аникеев Д.П., Аникеева Э.С. Оценка различных доступных опций в пакетах гидродинамического моделирования для моделирования захоронения углекислого газа в геологические структуры различных типов // Актуальные проблемы нефти и газа. 2023. Вып. 2(41). С. 108–123. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2023-41.art7>

Введение

В данной статье представлен обзор практического опыта закачки CO₂ в пласты для его захоронения и теоретических подходов к моделированию этого процесса. Проведено сопоставление между практическими результатами, моделями, которые их описывают, и доступными средствами для моделирования в гидродинамических пакетах. Оценена доступность математического аппарата в гидродинамических симуляторах для воспроизведения на гидродинамических моделях процесса закачки CO₂ в пласты с параметрами, сходными с находящимися в разработке залежами углеводородов.

На различных стадиях разработки нефтяных месторождений методы

интенсификации добычи нефти, в зависимости от геолого-физической характеристики объектов, имеют свои особенности, которые проявляются при использовании их на практике в условиях конкретных месторождений. Значимость решения задач по интенсификации добычи нефтикратно возрастает с вводом в разработку нефтяных или нефтегазовых месторождений с малопродуктивными пластами.

Закачка в разрабатываемые пласты газов для поддержания пластового давления, интенсификации разработки и повышения коэффициента извлечения нефти и газа активно применяются с 1970-х годов, хотя первые экспериментальные работы начаты значительно ранее.

В пласты закачивают соли, щелочи, полимерные растворы, перегретый пар или просто горячую воду. Эффективность конкретного метода зависит от пластовых условий, фильтрационно-емкостных свойств пород-коллекторов и насыщающих их флюидов.

Другим направлением использования CO₂ является его захоронение с целью вывода из обращения в попытке уменьшить углеродный след. Источником CO₂ является связывание и удаление CO₂ из воздуха.

Различные способы захоронения CO₂ в геологических структурах можно разбить на четыре группы:

– в виде подвижной фазы в структурной ловушке [1];

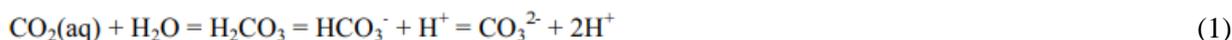
– в виде растворенного соединения в рассоле;

– в виде осажденного минерального комплекса, полученного в результате химического взаимодействия с породой;

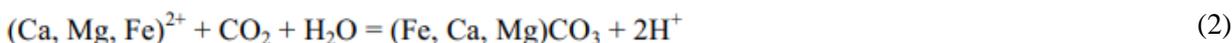
– путем капиллярного захвата в качестве остаточной фазы [2].

В работе [3] проведена оценка необходимого объема поглощения CO₂ на уровне нескольких гигатонн в год, чтобы играть значительную роль в смягчении последствий изменения климата. Текущий уровень оценивается в мегатоннах CO₂ в год.

После закачки CO₂ в водоносные горизонты он растворяет и подкисляет пластовую воду и диссоциирует на бикарбонат- и карбонат-ионы в результате следующей реакции:



Грунтовые воды в базальтовых и перидотитовых породах обычно содержат повышенные концентрации растворенных двухвалентных катионов, таких как Ca₂₊ и Mg₂₊ [6]. Эти ионы могут вступать в реакцию с растворенным CO₂ с образованием осадка карбонатных минералов в соответствии с реакцией:



При этом отдельные проекты по захоронению в осадочные пласты оцениваются на уровне от 0,3 до 4 мегатонн CO₂ в год. А пилотные проекты закачки газа в базальтовые толщи – от сотен до тысяч тонн CO₂ в год [3–5].

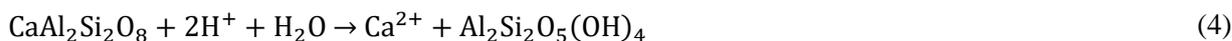
Химические превращения при минерализации CO₂

При минерализации CO₂ происходит его преобразование в стабильные карбонатные минералы, такие как кальцит (CaCO₃), доломит (CaMg(CO₃)₂), магнезит (MgCO₃) и сидерит (FeCO₃).

Ограничивающими факторами для карбонизации минералов в пласте являются скорость растворения CO₂ в водной фазе и скорость высвобождения двухвалентных катионов из основных силикатных минералов [4]. Поэтому динамика карбонизации зависит от того, в каком виде CO₂ поставляется в пласт: полностью растворенным в воде или в сверхкритическом состоянии. При закачке в сверхкритическом состоянии CO₂ важно наличие достаточных запасов пластовой воды (или воды водоносного горизонта), поскольку в таком случае вода является средой, в которой происходит взаимодействие CO₂ и минералов.

Карбонизацию минералов можно усилить путем закачки CO_2 в силикатные породы, богатые двухвалентными катионами (Ca_{2+} , Mg_{2+} , Fe_{2+}). Реакции (1) и (2) приводят

Дальнейшие реакции вода–порода, такие как растворение оливина (форстерита) или плагиоклаза – реакции (3) и (4), потребляют H^+ , что приводит к осаждению карбонатных минералов:



Растворение CO_2 в пластовых водах будет зависеть не только от температуры, давления и солености, но и от изменения pH в результате реакций флюид–порода. Реакции (3) и (4) снижают pH водной среды, тем самым сдвигая реакцию (1) вправо, что приводит к повышенной растворимости CO_2 и карбонизации минералов, см. реакцию (2).

Реакции (3)–(4) являются некоторым упрощением. В минералах сложной структуры при взаимодействии воды, CO_2 и минерала количество реакций может быть достаточно большим. Так, в работе [7] выделено 5 независимых реакций и еще 44 зависимых. Зависимые реакции описываются константами равновесия, полученными для пяти независимых.

Независимые реакции происходят в результате взаимодействия различных минералов, слагающих породу.

Эксперименты по карбонизации оливина с образованием магнезита и кварца в $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$ с использованием насыщенных водных растворов с высоким парциальным давлением ($p\text{CO}_2$) при высоком соотношении объема породы и флюида демонстрируют скорость реакции, которая в 1000 раз превышает скорость растворения оливина при том же pH, но без высокой

к образованию H^+ и не будут двигаться вправо, как написано, если только эти ионы также не потребляются в ходе различных реакций.

концентрации бикарбоната [8]. Дымовые газы электростанций содержат SO_2 . Присутствие смеси SO_2 и CO_2 может увеличить скорость растворения алюмосиликатов, таких как полевой шпат, за счет образования комплекса Al^{3+} [9]. Кроме того, кристалличность породы также влияет на скорость растворения. Базальтовое стекло выделяет Ca_{2+} в два раза быстрее, чем кристаллический базальт [10]. Таким образом, влияние породы, состава пластовых вод и состава закачиваемого агента может изменить скорость растворения и карбонизации минералов на несколько порядков.

Эффекты, возникающие при захоронении CO_2 в породе

В работах [1; 11] представлено сопоставление численных экспериментов и лабораторных исследований процессов секвестрации сверхкритического CO_2 на карбонатных образцах керна, полученных из истощенных газовых коллекторов.

В работе [12] представлены результаты расчетов на полноразмерной гидродинамической модели с заданными начальными концентрациями ионов и определенным минеральным составом.

В модели присутствовала нагнетательная скважина, в которую производилась закачка CO₂, и две наблюдательные, на которых рассчитывалась концентрация CO₂. В табл. 1 представлено начальное распределение состава породы. Результаты расчета с учетом и без учета геохимических реакций показали разное время прорыва CO₂. По мнению авторов статьи, это происходит из-за растворения кальцита и изменения объема пор.

Таблица 1

Начальное распределение минерального состава [12]

Минерал	Доля в породе, д.ед.
H ⁺	3,0E-7
Ca ²⁺	1,25E-5
CO ²⁻ ₃	1,1E-05
HCO ₃	2,5E-04
OH ⁻	5,5E-07
Al ³⁺	2,5E-05
SiO ⁻ _{2(aq)}	2,53E-04
CO _{2(aq)}	2,2E-03
CH _{4(aq)}	6,0E-03

Одним из эффектов влияния CO₂ является изменение смачиваемости коллектора, что может отражаться на относительных фазовых проницаемостях. Кроме того, выпадение твердых компонентов также меняет степень смачиваемости породы. При этом структура заполнения пор солью в случае гидрофильных и гидрофобных пород выпадающей солью различна [13].

В результате синтетических расчетов обнаружено существенное различие в подвижных запасах CO₂ при учете и неучете изменения смачиваемости.

На рис. 1 представлено изменение запасов CO₂ с разбивкой по его подвижности с учетом изменения смачиваемости и без его учета.

В работе [15] представлен подход, выходящий за рамки опций стандартных гидродинамических симуляторов и объединяющий гидродинамическое моделирование и моделирование движения молекул. Данный подход оказался чрезвычайно ресурсоемким.

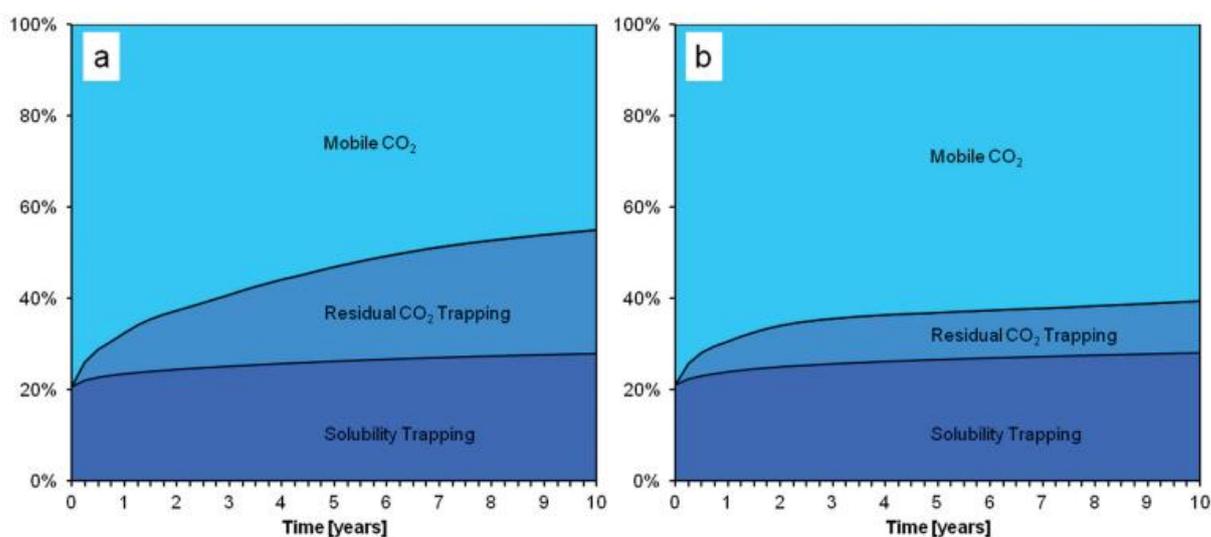


Рис. 1. Запасы CO₂ без учета (а) и с учетом (б) изменения смачиваемости [14]

**Практические результаты
по минерализации CO₂
путем закачки в пласт**

Авторы работ [16–19] рассматривают теоретические и практические аспекты минерализации CO₂ в результате взаимодействия с породами. Объектом исследования являлись отложения ультраосновных пород на территории Омана. Экономические оценки, выполненные авторами работы [16], показывают, что захоронение CO₂ в ультраосновных породах по стоимости конкурирует с захоронением CO₂ в сверхкритическом состоянии в объектах другого гинезиса.

В работе [18] предлагается использовать естественный процесс минерализации углекислого газа в перидотитах при высоких температурах. Как утверждается в работе [16], вода, даже при немного повышенном содержании в ней углекислого газа, способна многократно увеличить скорость реакции растрескивания.

В работе [5] приведен пример закачки в базальтовые толщи CO₂ в сверхкритическом состоянии. Целевые интервалы закачки представляли собой две проницаемые зоны сообщающихся базальтовых коллекторов общей мощностью ~20 м, разделенные между собой базальтовой толщей, не принимающей CO₂ при закачке. Интервалы залегают в слоистой базальтовой толще на глубине 830–890 м от поверхности Земли. Результаты интерпретации геофизического каротажа, проведенного после закачки указывают на наличие свободной фазы CO₂ в верхней части двух зон взаимодействия закачки без вертикальной миграции CO₂ выше горизонтов нагнетания. Анализ кернового материала подтверждает, что закачиваемый CO₂ в сверхкритическом состоянии активно

превращался в стабильный карбонатный минерал в базальтовом коллекторе в течение как минимум 24 месяцев после закачки. Исследование было завершено по истечении двух лет, несмотря на то, что процессы продолжаются.

Пилотный проект CarbFix [4; 20] нацелен на проверку возможности карбонизации в базальтовых породах как способа безопасного захоронения CO₂. Испытание включает улавливание дымовых газов CO₂ с геотермальной электростанции Хеллишейди (Hellisheidi) и закачку 2200 т CO₂, полностью растворенного в воде, в год, на экспериментальную площадку закачки CarbFix на юго-западе Исландии.

Добываемый в процессе работы электростанции геотермальный газ, в основном, состоит из CO₂ и H₂S с незначительным количеством N₂ и H₂. Два основных дымовых газа (CO₂, H₂S) разделяются на установке по очистке газа. Геотермальная электростанция производит в год 60 тыс. т CO₂ (то есть пилотная закачка позволяет утилизировать около 3% годового производства CO₂).

Отделенный H₂S повторно закачивается вместе с отработанной геотермальной водой в глубокий геотермальный пласт, в то время как CO₂ (98% CO₂, 2% H₂S) с установки по очистке газа транспортируется по трубопроводу к нагнетательной скважине (HN-02). Пресные грунтовые воды добываются из скважины HN-01 и повторно закачиваются вместе с CO₂ в HN-02 с целью растворения CO₂. Изотоп ¹⁴C и трассер красного цвета (амидородамин G) добавляются в поток воды, поступающей со скв. HN-01. SF₅CF₃ добавляется в поток газа CO₂. Кроме пресных грунтовых вод также используется пластовая вода, добытая из водозаборной скважины HN-04.

CO₂ при давлении 25 бар и грунтовые воды из HN-01 закачиваются вместе. Газообразный CO₂ закачивается на глубину ~500 м совместно с закачиваемыми грунтовыми водами, где он поступает в целевое хранилище полностью растворенным. При этих условиях pCO₂ составляет 25 бар, а результирующий pH ~ 3,7. Ожидается, что вода, насыщенная CO₂, вступит в реакцию с базальтовыми минералами, что приведет к повышению pH и повышению щелочности. Количество воды, необходимое для полного растворения CO₂, зависит от температуры и парциального давления CO₂. Для полного растворения CO₂ требуется 22 т воды на 1 т CO₂. Расход воды при закачке составил 2 кг/сек.

Поскольку CO₂ полностью растворен в воде, он не определяется стандартными методами геофизического мониторинга. Авторы использовали методы геохимического мониторинга, которые полезны для непосредственного мониторинга перемещения CO₂ в недрах. Пробы жидкости на SF₆, SF₅CF₃ и трассер отбираются в нагнетательных и контрольных скважинах с использованием системы откачки высокого давления в нагнетательной скважине и предварительно установленных погружных насосах в контрольных скважинах. Концентрация трассера и SF₆/SF₅CF₃ определились на хроматографе.

Кроме того, введенный CO₂ (содержит ¹²C и ¹³C) будет помечен изотопом ¹⁴C. Есть две причины для использования ¹⁴C. Во-первых, весь природный углерод в глубоких водоносных горизонтах, как правило, не содержит ¹⁴C из-за длительного пребывания в грунтовых водах и относительно короткого периода полураспада ¹⁴C (5730 лет). Во-вторых, ¹⁴C является активным (или, по

другой терминологии, реактивным) индикатором, что означает, что его соотношение с углеродом в подземных водах изменится в результате растворения и осаждения карбонатных минералов.

В процессе карбонизации минералов твердая фаза будет обогащена более тяжелыми изотопами (¹³C и ¹⁴C), а оставшийся растворенный CO₂ станет изотопно легче. ¹⁴C подвергается лишь минимальному воздействию фракционирования при фазовых переходах относительно точности его измерений.

Таким образом, если после закачки CO₂ происходит карбонизация минералов, это можно отслеживать и верифицировать путем измерения изотопного состава пластового флюида и образцов горных пород с помощью масс-спектрометрии.

Использование подхода с несколькими индикаторами с неактивными и реактивными индикаторами позволит исследователям разделить физические и геохимические процессы, исследуя изменение соотношения между различными индикаторами. Фракции смешивания будут определяться неактивными индикаторами (SF₆, SF₅CF₃, трассер), тогда как реакции растворения карбоната или осаждения будут характеризоваться измеренными соотношениями изотопов углерода в грунтовых водах и осажденных карбонатах.

Закачка осуществлялась в несколько этапов: на первом этапе длительностью 45 дней закачано 175 т, на втором этапе за 48 дней – 73. На первом этапе в качестве метки использовался SF₆, а на втором – SF₅CF₃. На первом этапе закачивался чистый CO₂, на втором – смесь 75% CO₂, 24% H₂S, 1 mol% H₂. Состав смеси представлен в мольных процентах.

Результаты мониторинга процесса закачки представлены в статье [20]. Снижение pH и увеличение содержания растворенного неорганического углерода наблюдались в первой контрольной скважине, HN-04, примерно через две недели после начала каждой закачки. На заданной глубине пласта-хранилища эта контрольная скважина находится примерно в 125 м ниже по течению от нагнетательной скважины. Однако значительного увеличения концентрации H_2S после второй закачки не наблюдалось. Отобранные пробы флюидов из скважины HN-04 показывают быстрое увеличение концентрации Ca, Mg и Fe во время закачки с постепенным снижением в

последующие месяцы. Расчеты показывают, что отобранные жидкости насыщаются сидеритом примерно через четыре недели после начала закачки, и эти жидкости достигают насыщения кальцитом примерно через три месяца после каждой закачки.

Построение моделей растворимости

CO_2 может пребывать в нескольких фазовых состояниях. Диаграмма фазового перехода CO_2 представлена на рис. 2 [21].

В реализуемых при разработке месторождений условиях возможны следующие варианты агрегатного состояния: газообразное, сжимаемая жидкость и сверхкритическая жидкость.

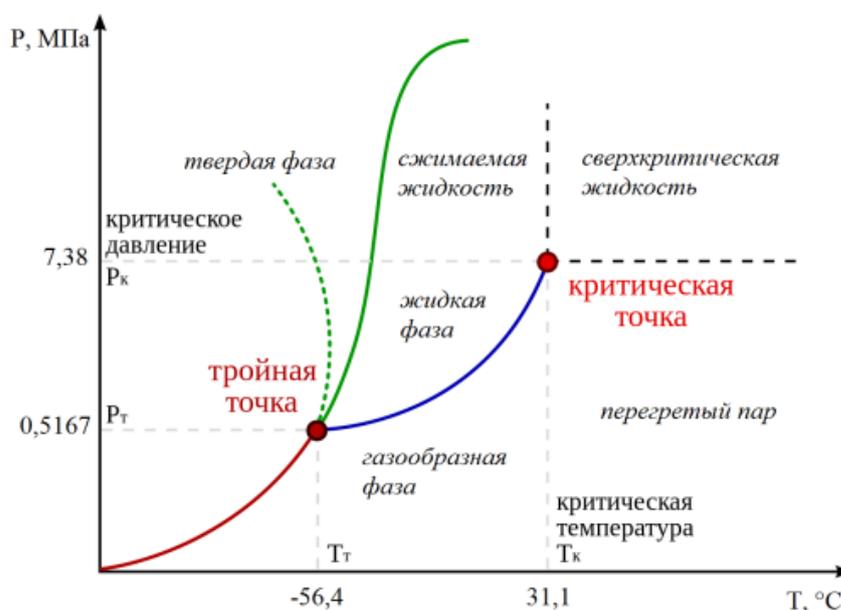


Рис. 2. Диаграмма фазового перехода CO_2 [21]

Исторически первые модели были созданы для описания системы H_2O-CO_2-NaCl для геотермальных систем с высокими давлениями (более 200 бар) и температурами (более 300 $^{\circ}C$) [22]. Дальнейшее усовершенствование этих моделей шло по пути повышения рассматриваемых диапазонов температуры

(до 1000 $^{\circ}C$) и давления (до 5000 бар) [23; 24], а также расширения списка поддерживаемых солей. Так в работе [25] уже рассмотрена система $H_2O-CO_2-CH_4-N-NaCl$. Модель не применима на диапазонах с более низкими давлениями и температурами в зонах со сложным поведением CO_2 .

Поэтому понадобились новые модели и новые подходы. Статьи группы авторов: N. Spycher, K. Pruess [26; 27] и другие, написанные в 2005 и 2009 гг., посвящены изучению взаимной растворимости хлоридов натрия (NaCl) и кальция (CaCl₂). В работах приведены модели растворимости (углекислого газа в воде, растворов хлоридов в воде). Используемая корреляционная модель основывалась на вириальном уравнении состояния, усеченном после второго члена, для вычисления коэффициентов летучести.

Полученная модель была сопоставлена с результатами лабораторных измерений растворимости CO₂ в диапазоне от 40 до 160 °C и давлении до 100 бар в растворах NaCl молярностью 4 и 6 (т. е. моль растворенного вещества в килограмме растворителя). Молярная масса NaCl 58,44277 г/моль. Указанный диапазон соответствует минерализации 230–350 г/л.

Работа [26] сосредоточена, главным образом, на расширении корреляций, представленных в 2003 г., которые описывают взаимную растворимость двух веществ, для включения влияния

хлоридных солей в расчет коэффициентов активности для раствора CO₂ в воде.

Данные для модели получены, в первую очередь, для растворов соляной кислоты.

Наилучшие результаты наблюдаются, если одновременно использовать корреляции для растворимости [28] и представление коэффициента активности [29, 30], которые можно расширить для хлоридных растворов, помимо NaCl. Это позволит вычислять взаимные растворимости неитерационным способом с соответствующей точностью, обычно в пределах экспериментальной неопределенности для растворов концентрацией до 6 моль/кг для NaCl и 4 моль/кг для CaCl₂.

В работе [27] те же авторы расширили диапазон применимости модели по температуре от 12 до 300 °C, по давлению – от 1 до 600 бар (0,1–60 МПа) и солёности – от 0 до 6 моль/кг для NaCl. Формула эффективна с точки зрения вычислений и в первую очередь предназначена для численного моделирования потока CO₂ с водой, при связывании углерода и моделировании геотермальных процессов.

Равновесие между водой и CO₂ описывается двумя переходами:



где индекс *l* обозначает жидкую воду;

индекс *g* обозначает богатую CO₂ фазу, которая может быть газовой, жидкой или сверхкритической (см. рис. 5);

индекс *aq* – водонасыщенный CO₂;

K – константы равновесия, зависящие только от давления и температуры.

Модель разделения фаз основана на использовании экспериментальных данных, взятых из литературных источников по разделению по фазам рассолов CO_2 и NaCl , и позволяет использовать ранее опубликованные корреляции для более высоких температур. Модель основана на применении коэффициентов активности для водонасыщенной фазы и на коэффициентах летучести для фазы, богатой CO_2 . Коэффициенты активности рассчитываются с использованием выражения Маргулеса для CO_2 в чистой воде и выражения Питцера [31] для эффектов высаливания.

Значения коэффициентов летучести вычисляются с использованием модифицированного уравнения состояния Редлиха–Квонга и правил смешивания, которые включают параметры асимметричного бинарного взаимодействия. Параметры для расчета коэффициентов активности и летучести были приведены в соответствие с опубликованными данными о растворимости в рамках диапазона P – T (давление–температура), представляющего интерес. При этом данные о взаимной растворимости и объеме газовой фазы обычно воспроизводятся в пределах разброса имеющихся данных. В статье [27] приведен пример моделирования многофазного потока, реализующего модель взаимной растворимости, для случая гипотетической усовершенствованной геотермальной системы, где CO_2 используется в качестве жидкости для отвода тепла. В этом эксперименте сухой сверхкритический CO_2 при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ закачивается в емкость с горячей водой ($t = 200\text{ }^\circ\text{C}$).

Рассматриваемая модель имеет преимущества перед другими

моделями растворимости благодаря своей легковесности и простоте параметризации, а также высокой скорости расчетов. К тому же, многие из них не подходят для одновременного моделирования состава газовой и жидкой фаз.

Существуют и более сложные модели для описания экспериментов – например, в работе [32] уравнение состояния CO_2 в сверхкритическом случае описывается функцией с 13 коэффициентами, определенными из эксперимента.

Результаты показывают, что закачиваемый CO_2 вытесняет пластовую воду относительно быстро, но находящийся в пласте CO_2 содержит значительное количество воды в течение длительного периода времени. Количество воды в CO_2 может влиять на реакционную способность с породами-коллекторами и техническими материалами.

Обзор используемых моделей в пакете tNavigator

Для моделирования процессов взаимодействия CO_2 необходима поддержка следующих механизмов:

1. Растворимость CO_2 , в углеводородной системе, а также взаимная растворимость двух и более веществ;
2. Образование солей, согласно уравнениям (1)–(4);
3. Равновесие между водой и CO_2 , согласно уравнениям (5) и (6);
4. Изменение относительной фазовой проницаемости (ОФП) системы газ–вода из-за влияния CO_2 ;
5. Изменение пористости и проницаемости из-за формирования солей в поровом пространстве.

Существует несколько опций, которые могут быть использованы для моделирования различных аспектов закачки CO_2 , так как они модифицируют схожие элементы модели и их одновременное использование не всегда невозможно.

Опции можно разделить по двум признакам. Во-первых, поведение CO_2 может быть задано таблицами, описано законом Генри, рассчитано по различным уравнениям состояния.

Вторым признаком является список компонент, с которыми может взаимодействовать, в рамках модели, углекислый газ. Так, возможны варианты: CO_2 +солевой раствор, CO_2 +газовые компоненты (без нефти), CO_2 +нефть.

Наиболее простым случаем задания параметров является табличное задание свойства воды с растворенным компонентом (ключевое слово *SOLUBILI*). В воде может растворяться только один компонент (подразумевается, что не углеводородный). Этим газом может быть CO_2 (ключевое слово *CO2SOL*) или H_2S (ключевое слово *CO2H2S*). Для этих двух случаев необходимые зависимости уже определены.

Более сложной является опция хранения CO_2 (*CO2STORE*). Предполагается, что в модели нет нефти, есть только вода и CO_2 – модель расчета свойств флюида с учетом растворения углекислого газа в воде, испарения воды и возможного присутствия солей. Реализации для композиционных и для композиционных термических моделей несколько разные.

В модели используются уравнения, описание которых приводится в работах [26, 27].

Отметим, что наличие солей в воде также учитывается в моделях минерализованной воды (ключевое слово *BRINE*) и модели многокомпонентной соли (*ECLMC*), однако, в них соли влияют только на свойства воды и не учитывают возможное взаимодействие с CO_2 . Модель минерализованной воды учитывает процесс растворения пластовой соли, который, с одной стороны, приводит к изменению пористости коллектора, а с другой стороны, с увеличением концентрации растворенной в воде соли увеличиваются плотность и вязкость воды. Допустимые соли включают: NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 . Последние две соли малорастворимы в воде, но поддерживаются для общности. Для учета изменения ОФП возможно использование механизма изменения параметров ОФП (ключевое слово *ENPTRCM*, *ENPKTRC*) и параметров зависимости капиллярного давления (ключевые слова *ENPCTRCM*, *ENPCTRC*) от концентрации трассера. Реализуется это в виде таблиц множителей к значению точек на ОФП от концентрации трассера.

Опции *CO2SOL* и *GASSOL* допускают наличие нефтяной фазы в пласте. При этом в первом, более простом случае, в воде растворяется только CO_2 и не учитывается испарение воды в газ. Второй вариант позволяет рассчитать растворимость набора компонент газа в воде и подходит для сложных моделей. Например, закачки дымового газа в истощенную нефтяную залежь.

Также существует возможность определить множитель на проницаемость (ключевое слово *TRMMULTC*) в зависимости от концентрации трассера.

Для активных (реактивных) трассеров на уровне гидродинамического моделирования поддерживаются следующие эффекты, изменяющие его концентрацию: адсорбция на скелете породы, вынос его потоком, диффузия и распад.

Выводы

Для моделирования закачки CO₂ в водоносные пласты (без углеводородов)

при известном минеральном составе скелета и количественной оценке составляющих породу минералов имеется полностью готовый инструментарий, обеспечивающий достаточно большую скорость расчетов.

Для случая закачки CO₂, в истощенные нефтяные залежи с подошвенной водой требуются дополнительная настройка специальной композиционной модели и достижение компромисса между скоростью расчетов и сложностью модели.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания ИПНГ РАН (Аникеев Д.П. – тема «Научное обоснование влияния гидрохимических и микробиологических процессов на развитие коррозионных явлений при сонахождении водорода и метана в широком диапазоне концентраций в геологических объектах различного типа», № 122022800276-2; Аникеева Э.С. – тема «Совершенствование методов моделирования, лабораторных и промысловых исследований для создания новых технологий эффективного экологически чистого извлечения углеводородов в сложных горно-геологических условиях», № 122022800272-4).

Литература

1. Seo J.G., Mamora D.D. Experimental and simulation studies of sequestration of supercritical carbon dioxide in depleted gas reservoirs // SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference, San Antonio, Texas, USA, 10–12 March 2003. Paper SPE-81200-MS. <https://doi.org/10.2118/81200-MS>
2. Bryant S.L., Lakshminarasimhan S., Pope G.A. Buoyancy-dominated multiphase flow and its impact on geological sequestration of CO₂ // SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA, 22–26 April 2006. Paper SPE-99938-MS. <https://doi.org/10.2118/99938-MS>
3. Kelemen P., Benson S.M., Pilorgé H., Psarras P., Wilcox J. An overview of the status and challenges of CO₂ storage in minerals and geological formations // *Frontiers in Climate*. 2019. Vol. 1. P. 9. <https://doi.org/10.3389/fclim.2019.00009>
4. Matter J.M., Broecker W.S., Gislason S.R. et al. The Carbfix Pilot Project – Storing carbon dioxide in basalt // *Energy Procedia*. 2011. Vol. 4. P. 5579–5585. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.546>
5. McGrail B.P., Schaef H.T., Spane F.A. et al. Field validation of supercritical CO₂ reactivity with basalts // *Environmental Science & Technology Letters*. 2016. Vol. 4, No. 1. P. 6–10. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00387>
6. Kelemen P.B., Matter J. In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2008. Vol. 105, No. 45. P. 17295–17300. <https://doi.org/10.1073/pnas.0805794105>
7. Skippen G.B. Experimental data for reactions in siliceous marbles // *The Journal of Geology*. 1971. Vol. 79, No. 4. P. 457–481. <https://doi.org/10.1086/627652>

8. *Chizmeshya A.V.G., McKelvy M.J., Squires K.* et al. A novel approach to mineral carbonation: Enhancing carbonation while avoiding mineral pretreatment process cost: Final Report. Oak Ridge, TN: United States Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information, 2007. 163 p. <https://doi.org/10.2172/924162>
9. *Gislason S.R., Wolff-Boenisch D., Stefansson A.* et al. Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2010. Vol. 4, No. 3. P. 537–545. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.11.013>
10. *Wolff-Boenisch D., Gislason S.R., Oelkers E.H.* The effect of crystallinity on dissolution rates and CO₂ consumption capacity of silicates // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006. Vol. 70, No. 4. P. 858–870. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.10.016>
11. *Seo J.G., Mamora D.D.* Experimental and simulation studies of sequestration of supercritical carbon dioxide in depleted gas reservoirs // *Journal of Energy Resources Technology*. 2005. Vol. 127, No. 1. P. 1–6. <https://doi.org/10.1115/1.1790538>
12. *Soltanian M.R., Hajirezaie S., Hosseini S.A.* et al. Multicomponent reactive transport of carbon dioxide in fluvial heterogeneous aquifers // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2019. Vol. 65. P. 212–223. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.03.011>
13. *Шубин А.В., Рыжков В.И.* Изучение эффекта засоления порового пространства терригенного коллектора по сейсмическим данным // *Геофизика*. 2013. № 5. С. 17–25.
14. *Iglauer S., Pentland C.H., Busch A.* CO₂ wettability of seal and reservoir rocks and the implications for carbon geo-sequestration // *Water Resources Research*. 2015. Vol. 51, No. 1. P. 729–774. <https://doi.org/10.1002/2014WR015553>
15. *Bao K., Yan M., Allen R.* et al. High-performance modeling of carbon dioxide sequestration by coupling reservoir simulation and molecular dynamics // *SPE Journal*. 2016. Vol. 21, No. 3. P. 853–863. <https://doi.org/10.2118/163621-PA>
16. *Kelemen P.B., Aines R., Bennett E.* et al. *In situ* carbon mineralization in ultramafic rocks: Natural processes and possible engineered methods // *Energy Procedia*. 2018. Vol. 146. P. 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.07.013>
17. *Fox D.* Rare mantle rocks in Oman could sequester massive amounts of CO₂ // *Scientific American*. 2021. Vol. 325, No. 1. P. 44–53.
18. *Rassenfoss S.* Mountains in Oman can store huge amounts of CO₂ if a way can be found into the tight rock // *Journal of Petroleum Technology*. 2023. Vol. 75, No. 5. P. 28–33. <https://doi.org/10.2118/0523-0028-JPT>
19. *Røyne A., Jamtveit B., Mathiesen J., Malthe-Sørenssen A.* Controls on rock weathering rates by reaction-induced hierarchical fracturing // *Earth and Planetary Science Letters*. 2008. Vol. 275, No. 3–4. P. 364–369. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.08.035>
20. *Snæbjörnsdóttir S.Ó., Oelkers E.H., Mesfin K.* et al. The chemistry and saturation states of subsurface fluids during the *in situ* of CO₂ and H₂S at the CarbFix site in SW-Iceland // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2017. Vol. 58. P. 87–102. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.01.007>
21. *Гиматудинов Ш.К., Ширковский А.И.* Физика нефтяного и газового пласта: Учебник для вузов. 3-е изд. М.: Недра, 1982. 311 с.

22. *Bowers T.S., Helgeson H.C.* Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ on phase relations in geologic systems // *American Mineralogist*. 1983. Vol. 68, No. 11–12. P. 1059–1075.
23. *Shock E.L., Oelkers E.H., Johnson J.W.* et al. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures. Effective electrostatic radii, dissociation constants and standard partial molal properties to 1000 °C and 5 kbar // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1992. Vol. 88, No. 6. P. 803–826. <https://doi.org/10.1039/FT9928800803>
24. *Иванов М.В., Бушмин С.А.* Уравнение состояния флюидной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ и свойства флюидных фаз при P - T параметрах средней и нижней коры // *Петрология*. 2019. Т. 27, № 4. С. 431–445. <https://doi.org/10.31857/S0869-5903274431-445>
25. *Bakker R.J.* Adaptation of the Bowers and Helgeson (1983) equation of state to the $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}-\text{NaCl}$ system // *Chemical Geology*. 1999. Vol. 154, No. 1–4. P. 225–236. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00133-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00133-8)
26. *Spycher N., Pruess K.* CO_2 - H_2O mixtures in the geological sequestration of CO_2 . II. Partitioning in chloride brines at 12–100°C and up to 600 bar // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. Vol. 69, No. 13. P. 3309–3320. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.015>
27. *Spycher N., Pruess K.* A phase-partitioning model for CO_2 -brine mixtures at elevated temperatures and pressures: Application to CO_2 -enhanced geothermal systems // *Transport in Porous Media*. 2009. Vol. 82, No. 1. P. 173–196. <https://doi.org/10.1007/s11242-009-9425-y>
28. *Spycher N., Pruess K., Ennis-King J.* CO_2 - H_2O mixtures in the geological sequestration of CO_2 . I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2003. Vol. 67, No. 16. P. 3015–3031. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00273-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00273-4)
29. *Rumpf B., Nicolaisen H., Ocal C., Maurer G.* Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: Experimental results and correlation // *Journal of Solution Chemistry*. 1994. Vol. 23, No. 1. P. 431–448. <https://doi.org/10.1007/BF00973113>
30. *Duan Z., Sun R.* An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 257 to 533 K and from 0 to 2000 bar // *Chemical Geology*. 2003. Vol. 193, No. 3–4. P. 257–271. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00263-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00263-2)
31. Activity coefficients in electrolyte solutions / Ed. by K.S. Pitzer. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1991. 542 p. <https://doi.org/10.1201/9781351069472>
32. *Bastami A., Allahgholi M., Pourafshary P.* Experimental and modelling study of the solubility of CO_2 in various CaCl_2 solutions at different temperatures and pressures // *Petroleum Science*. 2014. Vol. 11, No. 4. P. 569–577. <https://doi.org/10.1007/s12182-014-0373-1>
33. *Chang Y.-B., Coats B.K., Nolen J.S.* A compositional model for CO_2 floods including CO_2 solubility in water // *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*. 1998. Vol. 1, No. 2. P. 155–160. <https://doi.org/10.2118/35164-PA>

Evaluation of various available options in hydrodynamic modeling packages for modeling the underground storage of carbon dioxide in geological structures of various types

D.P. Anikeev*, E.S. Anikeeva**

Oil and Gas Research Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
E-mail: *anikeev@ogri.ru, **esanikeeva@ogri.ru

Abstract. The article provides an overview of several methods of carbon dioxide storage in underground formations, to reduce the hydrocarbon footprint. The mathematical tools used in calculations and modeling of CO₂ injection into sedimentary and magmatic formations are also briefly described. The chemical transformation equations for the interaction of carbon dioxide with the rock are given.

The possibility of taking into account the processes occurring in the formation, including the formation of new minerals, in digital hydrodynamic models of formations are discussed.

Keywords: carbon dioxide storage, chemical reactions in the reservoir, hydrodynamic modeling.

Citation: Anikeev D.P., Anikeeva E.S. Evaluation of various available options in hydrodynamic modeling packages for modeling the underground storage of carbon dioxide in geological structures of various types // Actual Problems of Oil and Gas. 2023. Iss. 2(41). P. 108–123. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2023-41.art7> (In Russ.).

References

1. Seo J.G., Mamora D.D. Experimental and simulation studies of sequestration of supercritical carbon dioxide in depleted gas reservoirs // SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference, San Antonio, Texas, USA, 10–12 March 2003. Paper SPE-81200-MS. <https://doi.org/10.2118/81200-MS>
2. Bryant S.L., Lakshminarasimhan S., Pope G.A. Buoyancy-dominated multiphase flow and its impact on geological sequestration of CO₂ // SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA, 22–26 April 2006. Paper SPE-99938-MS. <https://doi.org/10.2118/99938-MS>
3. Kelemen P., Benson S.M., Pilorgé H., Psarras P., Wilcox J. An overview of the status and challenges of CO₂ storage in minerals and geological formations // *Frontiers in Climate*. 2019. Vol. 1. P. 9. <https://doi.org/10.3389/fclim.2019.00009>
4. Matter J.M., Broecker W.S., Gislason S.R. et al. The Carbfix Pilot Project – Storing carbon dioxide in basalt // *Energy Procedia*. 2011. Vol. 4. P. 5579–5585. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.546>
5. McGrail B.P., Schaef H.T., Spane F.A. et al. Field validation of supercritical CO₂ reactivity with basalts // *Environmental Science & Technology Letters*. 2016. Vol. 4, No. 1. P. 6–10. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00387>
6. Kelemen P.B., Matter J. In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2008. Vol. 105, No. 45. P. 17295–17300. <https://doi.org/10.1073/pnas.0805794105>

7. *Skippen G.B.* Experimental data for reactions in siliceous marbles // *The Journal of Geology*. 1971. Vol. 79, No. 4. P. 457–481. <https://doi.org/10.1086/627652>
8. *Chizmeshya A.V.G., McKelvy M.J., Squires K.* et al. A novel approach to mineral carbonation: Enhancing carbonation while avoiding mineral pretreatment process cost: Final Report. Oak Ridge, TN: United States Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information, 2007. 163 p. <https://doi.org/10.2172/924162>
9. *Gislason S.R., Wolff-Boenisch D., Stefansson A.* et al. Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2010. Vol. 4, No. 3. P. 537–545. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.11.013>
10. *Wolff-Boenisch D., Gislason S.R., Oelkers E.H.* The effect of crystallinity on dissolution rates and CO₂ consumption capacity of silicates // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006. Vol. 70, No. 4. P. 858–870. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.10.016>
11. *Seo J.G., Mamora D.D.* Experimental and simulation studies of sequestration of supercritical carbon dioxide in depleted gas reservoirs // *Journal of Energy Resources Technology*. 2005. Vol. 127, No. 1. P. 1–6. <https://doi.org/10.1115/1.1790538>
12. *Soltanian M.R., Hajirezaie S., Hosseini S.A.* et al. Multicomponent reactive transport of carbon dioxide in fluvial heterogeneous aquifers // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2019. Vol. 65. P. 212–223. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.03.011>
13. *Shubin A.V., Ryzhkov V.I.* Seismic study of sandstone reservoir salinization // *Geofizika*. 2013. No. 5. P. 17–25. (In Russ.).
14. *Iglauer S., Pentland C.H., Busch A.* CO₂ wettability of seal and reservoir rocks and the implications for carbon geo-sequestration // *Water Resources Research*. 2015. Vol. 51, No. 1. P. 729–774. <https://doi.org/10.1002/2014WR015553>
15. *Bao K., Yan M., Allen R.* et al. High-performance modeling of carbon dioxide sequestration by coupling reservoir simulation and molecular dynamics // *SPE Journal*. 2016. Vol. 21, No. 3. P. 853–863. <https://doi.org/10.2118/163621-PA>
16. *Kelemen P.B., Aines R., Bennett E.* et al. *In situ* carbon mineralization in ultramafic rocks: Natural processes and possible engineered methods // *Energy Procedia*. 2018. Vol. 146. P. 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.07.013>
17. *Fox D.* Rare mantle rocks in Oman could sequester massive amounts of CO₂ // *Scientific American*. 2021. Vol. 325, No. 1. P. 44–53.
18. *Rassenfoss S.* Mountains in Oman can store huge amounts of CO₂ if a way can be found into the tight rock // *Journal of Petroleum Technology*. Vol. 75, No. 5. P. 28–33. <https://doi.org/10.2118/0523-0028-JPT>
19. *Røyne A., Jamtveit B., Mathiesen J., Malthe-Sørenssen A.* Controls on rock weathering rates by reaction-induced hierarchical fracturing // *Earth and Planetary Science Letters*. 2008. Vol. 275, No. 3–4. P. 364–369. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.08.035>
20. *Snæbjörnsdóttir S.Ó., Oelkers E.H., Mesfin K.* et al. The chemistry and saturation states of subsurface fluids during the *in situ* of CO₂ and H₂S at the CarbFix site in SW-Iceland // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2017. Vol. 58. P. 87–102. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.01.007>
21. *Gimatudinov Sh.K., Shirkovsky A.I.* Physics of oil and gas reservoir: Textbook for universities. 3rd ed. Moscow: Nedra, 1982. 311 p. (In Russ.).

22. *Bowers T.S., Helgeson H.C.* Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ on phase relations in geologic systems // *American Mineralogist*. 1983. Vol. 68, No. 11–12. P. 1059–1075.
23. *Shock E.L., Oelkers E.H., Johnson J.W.* et al. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures. Effective electrostatic radii, dissociation constants and standard partial molal properties to 1000 °C and 5 kbar // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1992. Vol. 88, No. 6. P. 803–826. <https://doi.org/10.1039/FT9928800803>
24. *Ivanov M.V., Bushmin S.A.* Equation of state of the $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ fluid system and properties of fluid phases at P - T parameters of the middle and lower crust // *Petrology*. 2019. Vol. 27, No. 4. P. 395–406. <https://doi.org/10.1134/S0869591119040039>
25. *Bakker R.J.* Adaptation of the Bowers and Helgeson (1983) equation of state to the $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}-\text{NaCl}$ system // *Chemical Geology*. 1999. Vol. 154, No. 1–4. P. 225–236 [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00133-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00133-8)
26. *Spycher N., Pruess K.* CO_2 - H_2O mixtures in the geological sequestration of CO_2 . II. Partitioning in chloride brines at 12–100°C and up to 600 bar // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. Vol. 69, No. 13. P. 3309–3320. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.015>
27. *Spycher N., Pruess K.* A phase-partitioning model for CO_2 -brine mixtures at elevated temperatures and pressures: Application to CO_2 -enhanced geothermal systems // *Transport in Porous Media*. 2009. Vol. 82, No. 1. P. 173–196. <https://doi.org/10.1007/s11242-009-9425-y>
28. *Spycher N., Pruess K., Ennis-King J.* CO_2 - H_2O mixtures in the geological sequestration of CO_2 . I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2003. Vol. 67, No. 16. P. 3015–3031. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00273-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00273-4)
29. *Rumpf B., Nicolaisen H., Ocal C., Maurer G.* Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: Experimental results and correlation // *Journal of Solution Chemistry*. 1994. Vol. 23, No. 1. P. 431–448. <https://doi.org/10.1007/BF00973113>
30. *Duan Z., Sun R.* An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 257 to 533 K and from 0 to 2000 bar // *Chemical Geology*. 2003. Vol. 193, No. 3–4. P. 257–271. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00263-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00263-2)
31. Activity coefficients in electrolyte solutions / Ed. by K.S. Pitzer. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1991. 542 p. <https://doi.org/10.1201/9781351069472>
32. *Bastami A., Allahgholi M., Pourafshary P.* Experimental and modelling study of the solubility of CO_2 in various CaCl_2 solutions at different temperatures and pressures // *Petroleum Science*. 2014. Vol. 11, No. 4. P. 569–577. <https://doi.org/10.1007/s12182-014-0373-1>
33. *Chang Y.-B., Coats B.K., Nolen J.S.* A compositional model for CO_2 floods including CO_2 solubility in water // *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*. 1998. Vol. 1, No. 2. P. 155–160. <https://doi.org/10.2118/35164-PA>