

# Замещение метана в гидратном пласте путем инъекции в него жидкого диоксида углерода

Шепелькевич О.А.

Башкирский государственный университет, Уфа

В работе рассматривается процесс нагнетания жидкого диоксида углерода в гидратный пласт. Показано, что процесс замещения метана в гидратном пласте путем инъекции в него жидкого диоксида углерода может состоять из следующих этапов: поршневое вытеснение свободного газа из пор; замещение метана жидким диоксидом углерода, его растворение и вымывание из пласта; завершение гидратообразования и вымывание оставшегося газа метана из гидратного пласта. Представлены распределения давления, плотности, гидратонасыщенности и температуры в различные моменты времени.

**Ключевые слова:** гидрат метана, гидрат диоксида углерода, замещение метана

## 1. Введение

Гидраты рассматриваются промышленно развитыми странами в качестве наиболее перспективного нетрадиционного источника природного газа, что связано со значительными запасами углеводородов в гидратной форме, поэтому во многих лабораториях, научных центрах и энергетических компаниях всего мира проводятся исследования возможности освоения этих ресурсов.

Хотя извлечение природного газа из гидратного состояния представляет собой сложную техническую задачу, общепринятые способы извлечения заключаются в нагревании или воздействии пониженным давлением с целью выделения природного газа. Недостатками таких методов являются значительные затраты энергии и разрушение гидратных коллекторов.

Другой проблемой, не связанной с извлечением газовых гидратов, является чрезмерное количество производимых промышленностью парниковых газов, в особенности диоксида углерода, непрерывно выбрасываемых в атмосферу Земли. Данный аспект может приводить к катастрофическим изменениям климата, поэтому актуальной задачей является поиск наиболее эффективного и экономически выгодного способа изоляции парниковых газов.

Одним из таких способов является использование гидрата в качестве удобной формы для захоронения и утилизации парниковых, радиоактивных, промышленных и других газов, предотвращая тем самым выбросы вредных веществ в атмосферу.

Возможным решением этих двух проблем является закачка в пласт промышленного газа для осуществления самопроизвольного замещения газа (например, метана) из гидратного состояния без разрушения гидратной структуры. Экспериментальное подтверждение возможности инъекции жидкого диоксида углерода представлено в работах [1–3]. Обзор современного состояния данной проблемы представлен в работе [4].

В статье [5] в плоскоодномерной автомобильной постановке изучен процесс образования льда при инъекции воды в пористую среду. Проанализировано влияние параметров пористой среды, а также температуры нагнетаемой воды на протяженность области образования льда в пористом пласте. В [6] рассмотрена задача об образовании льда в сухой холодной пористой среде, насыщенной газом (воздухом), при закачке теплой воды. На основе построенных автомобильных решений проведен численный анализ, иллюстрирующий влияние исходных параметров сухой пористой среды, насыщенной газом, а также температуры закачиваемой воды на распределение температуры и давления в пористой среде. Установлено, что снижение темпе-

ратуры инжектируемой воды приводит к снижению скорости образования льда. Получено условие проникания воды в сухой холодный пористый пласт.

В работе [7] проведено теоретическое исследование процесса замещения метана диоксидом углерода в гидрате в пористом пласте при термобарических условиях, соответствующих стабильности газогидратов метана и диоксида углерода и газообразному состоянию  $\text{CO}_2$ .

Следует отметить, что данный процесс возможен при значениях температуры и давления, соответствующих условиям стабильности гидратов метана и диоксида углерода (рис. 1). Кривым фазового равновесия гидрата диоксида углерода и метана соответствуют линии 1 и 2. Для большинства гидратообразующих сред значения температуры и давления на кривой фазового равновесия достаточно хорошо описываются эмпирической формулой [8]

$$T_s(p) = T_0 + T_* \ln(p/p_{s0}),$$

где  $T_s$  — равновесная температура;  $p$  — давление;  $p_{s0}$  — равновесное давление, соответствующее температуре  $T_0$ ;  $T_*$  — эмпирический параметр, зависящий от вида газогидрата. Термобарическое условие образования гидрата путем замещения может быть записано в виде  $T_0 \leq T_{(s)}(p_0)$ . Поскольку рассмотрение процесса ограничивается инъекцией только жидкого диоксида углерода, то область давлений и температур лежит правее линии раздела жидкой и газообразной фаз  $\text{CO}_2$  (штриховая линия на фазовой диаграмме рис. 1).

Сопоставление диапазонов температур и давлений, в пределах которых гидрат диоксида углерода и метана является стабильным, показывает, что диоксид углерода образует термодинамически более стабильную структуру, чем метан (область стабильности гидрата диоксида углерода шире). Поэтому процесс замещения возможен без разрушения гидратной структуры, т.е. для извлечения метана нет необходимости подвергать пласт воздействию пониженного давления или нагреву. Следовательно, реакция замещения метана жидким диоксидом углерода будет происходить самопроизвольно.

## 2. Постановка задачи и основные уравнения

Рассмотрим в одномерной постановке процесс нагнетания диоксида углерода в пласт конечной длины ( $0 < x < L$ ), в исходном состоянии состоящий из трех составляющих: твердого каркаса, не участвующего в физико-химическом превращении, гидрата метана и пор, заполненных метаном. Закачка диоксида углерода будет происходить через нагнетательную скважину ( $x = 0$ ), а извлечение

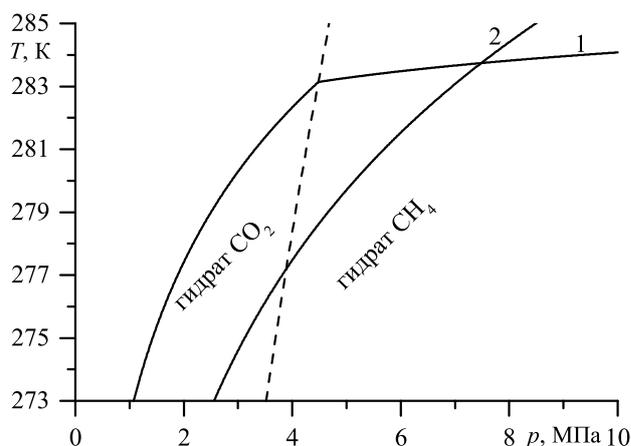


Рис. 1. Диаграмма фазового состояния систем «диоксид углерода–вода» и «метан–вода»

высвобожденного газа метана — через добывающую скважину ( $x = L$ ). Будем считать, что выделившийся газ метан в результате замещения полностью растворяется в жидком диоксиде углерода. Для теоретического описания процесса воспользуемся уравнениями сохранения массы для жидкого диоксида углерода, газа метана, растворенного в жидком диоксиде углерода, гидратов диоксида углерода и метана в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(mS_l\rho_{ld})}{\partial t} + \frac{\partial(mS_l\rho_{ld}v_l)}{\partial x} &= -J_d, \\ \frac{\partial(mS_l\rho_{lm})}{\partial t} + \frac{\partial(mS_l\rho_{lm}v_l)}{\partial x} &= J_m, \\ \frac{\partial(mS_{hd}\rho_{hd}G_d)}{\partial t} &= J_d, \\ \frac{\partial(mS_{hm}\rho_{hm}G_m)}{\partial t} &= -J_m, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\rho_i$ ,  $S_i$  — плотность и насыщенность  $i$ -й фазы ( $i = l, ld, lm, hd, hm$ ), для которых выполняются соотношения  $\rho_l = \rho_{lm} + \rho_{ld}$ ,  $S_h + S_l = 1$ ,  $S_h = S_{hm} + S_{hd}$ ;  $m$  — пористость;  $v_l$  — скорость жидкости;  $J_d$ ,  $J_m$  — интенсивности перехода жидкого диоксида углерода в состав гидрата и вытеснения метана из состава гидрата;  $G_d$ ,  $G_m$  — массовое содержание газа в составе гидрата диоксида углерода и метана соответственно.

Для интенсивностей  $J_d$  и  $J_m$  следует связь

$$\frac{J_d}{M_d} = \frac{J_m}{M_m}, \quad (2)$$

где  $M_d$ ,  $M_m$  — молекулярные массы диоксида углерода и метана.

Процесс фильтрации жидкого диоксида углерода и растворенного в нем газа метана будет опи-

сываться законом Дарси

$$mS_l v_l = -\frac{k}{\mu_l} \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (3)$$

Здесь  $k$  — проницаемость;  $\mu_l$  — динамическая вязкость жидкого диоксида углерода.

Для определения давления системы используем закон Дальтона, согласно которому давление смеси «диоксид углерода–метан» равно сумме их парциальных давлений  $p = p_{ld} + p_{lm}$ , где зависимость плотности диоксида углерода от давления примем в акустическом приближении  $\rho_{ld} = \rho_0 + (\rho_{ld} - \rho_{l0})C_l^2$ , а растворенного газа метана по закону Генри —  $p_{lm} = \Gamma \rho_{lm}$ . Тогда общее давление системы можно определить в виде:

$$p = p_0 + (\rho_{ld} - \rho_{l0})C_l^2 + \Gamma \rho_{lm}. \quad (4)$$

Здесь  $C_l$  — скорость звука; нижний индекс «0» соответствует начальным значениям параметров. Согласно (4), при отсутствии растворенного газа в жидком диоксиде углерода ( $\rho_{lm} = 0$ ), получаем акустически сжимаемую жидкость.

Запишем уравнение теплопроводности в зоне фильтрации в одностепенном приближении

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + mS_l \rho_l c_l v_l \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + J_d \frac{l_d}{G_d} - J_m \frac{l_m}{G_m},$$

где  $\rho c$ ,  $\lambda$  — удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности системы;  $T$  — температура;  $A_l$  — теплоемкость жидкого диоксида углерода;  $l_d$ ,  $l_m$  — теплота образования гидрата диоксида углерода и метана соответственно. Здесь два последних слагаемых характеризуют изменение температуры в результате процесса гидратообразования, причем вследствие того, что удельная теплота гидратообразования диоксида углерода выше удельной теплоты гидратообразования метана, то процесс замещения будет сопровождаться выделением тепла (экзотермическая реакция).

### 3. Кинетика замещения метана жидким диоксидом углерода в составе гидрата

Интенсивность замещения молекул метана молекулами диоксида углерода определяется диффузией диоксида углерода через гидратный слой диоксида углерода, образовавшегося между жидкостью и гидратом метана.

Гидрат метана покрывает стенки пористых каналов. Пористую среду схематически представим как систему цилиндрических каналов радиуса  $a$ . Гидрат метана находится в кольцевом слое между  $r = a_{hm}$  и  $r = a$ , гидрат диоксида углерода в

слое между  $r = a_{hd}$  и  $r = a_{hm}$ , а жидкий диоксид углерода с растворенным в нем газом — в канале радиуса  $r = a_{hd}$ .

В рамках принятой схемы введенные линейные размеры и относительные фазовые проницаемости будут связаны как

$$S_{hm} = 1 - (a_{hm}/a)^2, \\ S_{hd} = (a_{hm}/a)^2 - (a_{hd}/a)^2, \quad S_l = (a_{hd}/a)^2. \quad (5)$$

Отметим, что от времени зависит только один линейный параметр  $a_{hm}$ . Все остальные являются постоянными величинами ( $a$ ,  $a_{hd} = \text{const}$ ).

Скорость замещения метана диоксидом углерода лимитируется диффузией жидкого диоксида углерода через гидратный слой диоксида углерода. Запишем уравнение диффузии [9]

$$\frac{\partial \rho'_{ld}}{\partial t} = \frac{D_{hd}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \rho'_{ld}}{\partial r} \right), \quad a_{hd} < r < a_{hm}. \quad (6)$$

Здесь  $\rho'_{ld}$  — плотность диффундирующего жидкого диоксида углерода через гидратный слой;  $D_{hd}$  — коэффициент диффузии;  $r$  — радиальная координата.

На границе гидрата с жидким диоксидом углерода ( $r = a_{hd}$ ) примем, что  $\rho'_{ld} = \rho_{ld(s)}$ , а при  $r = a_{hm}$  будем считать, что диоксид углерода мгновенно переходит в состав гидрата  $\rho'_{ld} = 0$ .

Запишем выражение для потока массы жидкого диоксида углерода к поверхности контакта между гидратами диоксида углерода и метана, отнесенное к единице площади [10]

$$j_d = -D_{hd} \left( \frac{\partial \rho'_{ld}}{\partial r} \right)_{a_{hm}}.$$

Используя квазистационарное решение ( $\partial \rho'_{ld} / \partial t = 0$ ) уравнения диффузии (6) с заданными граничными условиями, из последнего выражения получим

$$j_d = \frac{\rho_{ld(s)} D_{hd}}{a_{hm} \ln(a_{hm}/a_{hd})}.$$

Чтобы связать поток  $j_d$  с интенсивностью потребления жидкого диоксида углерода  $J_d$  на гидратообразование необходимо определить полную поверхность контакта в единице объема пористой среды между гидратами диоксида углерода и метана. Для этого, в рамках принятой схемы, можем записать  $s = 2m(1 - S_{hm})/a_{hm}$ ,  $J_d = s j_d$ . Тогда с использованием (5) получим

$$J_d = \frac{4m D \rho_{ld}}{a^2 \ln(1 + S_{hd}/S_l)}, \quad (7)$$

где  $D = D_{hd} \rho_{ld(s)} / \rho_{ld}$  — приведенный коэффициент диффузии.

#### 4. Поршневое вытеснение свободного газа из пласта жидким диоксидом углерода

Рассмотрим начальный этап ( $t < t_1$ ), а, именно, течение жидкого диоксида углерода в гидратном пласте, сопровождаемое вытеснением свободного газа метана из пор, при котором не происходит существенного замещения газа метана. Такое предположение вполне оправдано, так как гидратообразование является достаточно медленным процессом, для которого характерное время процесса замещения значительно меньше времени фильтрации жидкого диоксида углерода в пласте  $t^{(D)} \ll t^{(P)}$ .

Действительно, если считать, что характерные толщины гидратного слоя порядка размеров поровых каналов ( $a = 10^{-5}$  м), то характерное время замещения в пределах пор составляет  $t^{(D)} \approx a^2/D_{hd} = 10^4$  с, где  $D_{hd} = 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с. Линейная скорость прохождения расстояния  $L = 10$  м при поршневом вытеснении составляет  $v_l = k\Delta p/(\mu_l m L) \approx 0.02$  м/с, тогда характерное время фронтового вытеснения составляет  $t^{(P)} \approx 200$  с.

Данное фильтрационное движение будет описываться уравнениями [11]:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \aleph_l \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}, \quad 0 < x < x_{(lg)}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \aleph_g \frac{\partial p}{\partial x} \right), \quad x_{(lg)} < x < L, \quad (9)$$

где  $\aleph_l = kC_l^2 \rho_{l0}/(\mu_l m)$ ,  $\aleph_g = kp/(\mu_g m)$  — коэффициенты пьезопроводности;  $\mu_g$  — динамическая вязкость газа метана, нижний индекс «lg» означает границу раздела между жидким диоксидом углерода и газом метаном.

На фронтальной границе ( $x = x_{(lg)}$ ) давление непрерывно и равно неизвестному значению  $p = p_{(lg)}$ , а также выполняется условие поршневого вытеснения

$$-\frac{k}{\mu_l} \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_- = -\frac{k}{\mu_g} \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_+ = m\dot{x}_{(lg)}. \quad (10)$$

На входе пласта ( $x = 0$ ) поддерживается постоянное давление  $p_e$ , а на выходе ( $x = L$ ) давление равно начальному  $p_0$ . Система уравнений (8), (9) с условием (10) может быть решена методом конечных разностей с использованием явно-неявной схемы. Для этого строятся равномерная по пространству и неравномерная по времени сетки. Шаг по времени выбирается таким образом, чтобы за временной промежуток граница движущегося фронта сдвинулась ровно на один шаг пространственной сетки [12].

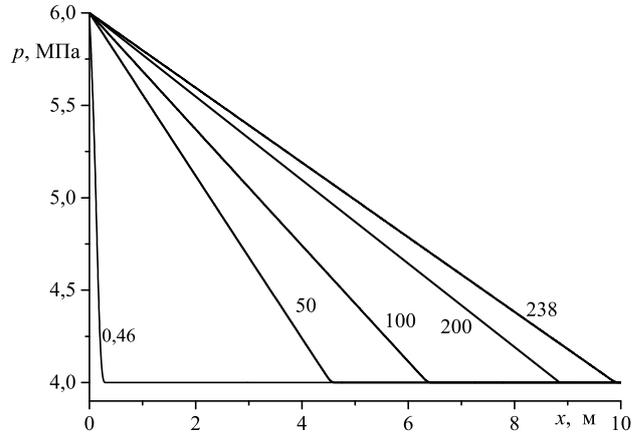


Рис. 2. Распределение давления в гидратном пласте в различные моменты времени

Для задания начального распределения давления ( $t = t_0$ ) будем использовать квазистационарное ( $\partial p/\partial t = 0$ ) решение уравнений (8) и (9):

$$p = \frac{p_{(lg)} - p_e}{x_{(lg)}} x + p_e, \quad 0 < x < x_{(lg)}, \quad (11)$$

$$p^2 = \frac{p_0^2 - p_{(lg)}^2}{L - x_{(lg)}} (x - x_{(lg)}) + p_{(lg)}^2, \quad x_{(lg)} < x < L. \quad (12)$$

Неизвестное значение давления  $p_{(lg)}$  можно найти из условия поршневого вытеснения (10), подставив в него решения (11) и (12). Получим следующее квадратное уравнение

$$p_{(lg)}^2 \mu_l x_{(lg)} + p_{(lg)} \mu_g (L - x_{(lg)}) - p_e \mu_g (L - x_{(lg)}) - p_0^2 \mu_l x_{(lg)} = 0.$$

Текущее расстояние до фронта вытеснения будем определять из выражения, полученного из (10)

$$x_{(lg)} = \sqrt{\frac{2kt}{m\mu_l} (p_e - p_{(lg)})}.$$

При выполнении численных расчетов использовались следующие значения параметров:  $t_0 = 0.46$  с,  $L = 10$  м,  $C_l = 408$  м/с,  $\rho_{l0} = 898$  кг/м<sup>3</sup>,  $\mu_l = 10^{-3}$  Па·с,  $\mu_g = 10^{-5}$  Па·с,  $k = 10^{-11}$  м<sup>2</sup>,  $m = 0.2$ ,  $p_e = 8$  МПа,  $p_0 = 6$  МПа. На рис. 2 представлены распределения давления в пласте в различные моменты времени  $t = 0.46, 50, 100, 200, 238$  с. Кривая распределения давления в момент времени  $t_0 = 0.31$  с соответствует начальному моменту вытеснения (квазистационарному решению). Видно, что при заданном перепаде давления (от 6 до 8 МПа) время прохождения фронтом расстояния  $L = 10$  м составляет 4 минуты.

## 5. Замещение метана диоксидом углерода в газогидрате

На втором этапе ( $t > t_1$ ) будем считать, что поры гидратного пласта полностью заполнены жидким диоксидом углерода и процесс характеризуется фильтрацией жидкого диоксида углерода в пласте, сопровождаемой гидратообразованием (замещением метана диоксидом углерода). Из системы уравнений (1) с учетом (2)–(4) получим уравнения для общей плотности жидкой фазы, состоящей из жидкого диоксида углерода и растворенного в нем метана ( $\rho_l = \rho_{lm} + \rho_{ld}$ ), плотности растворенного газа метана, гидратонасыщенности диоксида углерода и температуры:

$$m \frac{\partial (S_l \rho_l)}{\partial t} = \frac{k}{\mu_l} \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho_l \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \left( \frac{M_m}{M_d} - 1 \right) J_d, \quad (13)$$

$$m \frac{\partial (S_l \rho_{lm})}{\partial t} = \frac{k}{\mu_l} \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho_{lm} \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{M_m}{M_d} J_d, \quad (14)$$

$$m \rho_{hd} G_d \frac{\partial S_{hd}}{\partial t} = J_d, \quad (15)$$

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\rho_l c_l k}{\mu_l} \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + J_d \left( \frac{l_d}{G_d} - \frac{M_m l_m}{M_d G_m} \right). \quad (16)$$

Выражение для определения гидратонасыщенности метана получим также из (1) в виде:

$$S_{hm} = S_{h0} - \frac{M_m \rho_{hd} G_d S_{hd}}{M_d \rho_{hm} G_m}. \quad (17)$$

Тогда для определения насыщенности жидкой фазы будем использовать выражение

$$S_l = 1 - S_{hd} - S_{hm}. \quad (18)$$

Систему уравнений (13)–(16) с рядом замыкающих соотношений (4), (7), (17) и (18) необходимо дополнить граничными и начальными условиями. Пусть на границе  $x = 0$  продолжает закачиваться «чистый»  $\rho_{lm} = 0$  диоксид углерода при давлении  $p_e$  и температуре  $T_0$ . На выходе из пласта  $x = L$  давление равно  $p_0$  и выполняются условия  $\partial \rho_{lm} / \partial x = 0$ ,  $\partial T / \partial x = 0$ . В начальный момент времени ( $t = t_1$ ) распределение давления в пласте ( $0 < x < L$ ) получено из предыдущего решения  $p = p(x)$  (поршневого вытеснения), растворенный газ и гидрат диоксида углерода отсутствуют  $\rho_{lm} = 0$ ,  $S_{hd} = 0$ , а температура равна начальной  $T_0$ .

Система уравнений (13)–(16) решена методом конечных разностей с использованием явной схемы. Условие устойчивости определялось из условия Куранта [12]. При выполнении численных расчетов использовались следующие параметры системы:  $M_d = 0.044$ ,  $M_m = 0.016$ ,  $\rho_{hd} = 1107 \text{ кг/м}^3$ ,

$\rho_{hm} = 910 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho c = 2.5 \cdot 10^6 \text{ Дж/(К}\cdot\text{м}^3)$ ,  $c_l = 2600 \text{ Дж/(К}\cdot\text{м)}$ ,  $\lambda = 2 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ,  $l_d = 5.8 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$ ,  $l_m = 5 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$ ,  $T_0 = 278 \text{ К}$ ,  $S_{h0} = 0.2$ ,  $D = 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ . При вычислении значений  $G_d$ ,  $G_m$  будем считать, что число молекул метана, покидающего гидрат, равно числу молекул диоксида углерода, переходящих в состав гидрата, тогда  $G_d = 0.29$ ,  $G_m = 0.13$ , что соответствует случаю, когда для объема гидрата на одну молекулу гидратообразующего компонента приходится приблизительно шесть молекул воды. Значение  $\rho_{lm0} = 40 \text{ кг/м}^3$  соответствует насыщенной концентрации метана в жидком диоксиде углерода при давлении  $p = 6 \text{ МПа}$  и температуре  $T_0 = 278 \text{ К}$  [13] (в работе принято  $\Gamma = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Па}\cdot\text{м}^3/\text{кг}$ ). На рис. 3 представлены распределения давления (а), общей плотности (б) и плотности растворенного газа метана (в), гидратонасыщенности диоксида углерода (г) и метана (д), температуры (е) в различные моменты времени. Штриховая линия соответствует равновесной температуре для гидрата метана при текущем давлении ( $p_{s0} = 4.22 \text{ МПа}$ ,  $T_* = 10 \text{ К}$ ). Числа на кривых соответствуют моментам времени в минутах.

Показано, что при закачке жидкого диоксида в пласт после этапа поршневого вытеснения профили давления (рис. 3(а)) и общей плотности (рис. 3(б)) продолжают оставаться близкими к линейным и неизменными в течение всего времени нагнетания. На начальном этапе замещения происходит растворение высвобожденного газа метана и увеличение его концентрации во всем объеме пласта (рис. 3(в)), максимальное значение которой составляет порядка  $12 \text{ кг/м}^3$ , при этом концентрация газа не достигает насыщения ( $\rho_{lm} < \rho_{lm0}$ ) и процесс растворения будет происходить без появления пузырьков. При дальнейшей инъекции диоксида углерода появляется фронт вымывания растворенного газа из пласта, достижение которого до конца пласта происходит за 4 минуты. Гидратообразование происходит во всей области пласта ( $0 < x < L$ ), причем вблизи границы нагнетания ( $x = 0$ ) наблюдается незначительное увеличение скорости роста слоя гидрата диоксида углерода (рис. 3(г),(д)). Это объясняется тем, что на входе пласта закачивается «чистый» диоксид углерода, а наличие в нем растворенного газа несколько замедляет процесс гидратообразования. Полное замещение метана жидким диоксидом углерода происходит приблизительно за 34 минуты. При этом объем гидратной массы изменяется незначительно (менее 10%). Таким образом, процесс характеризуется замещением метана диоксидом углерода (в течение 34 минут) и дальнейшим вымыванием растворенного газа метана из

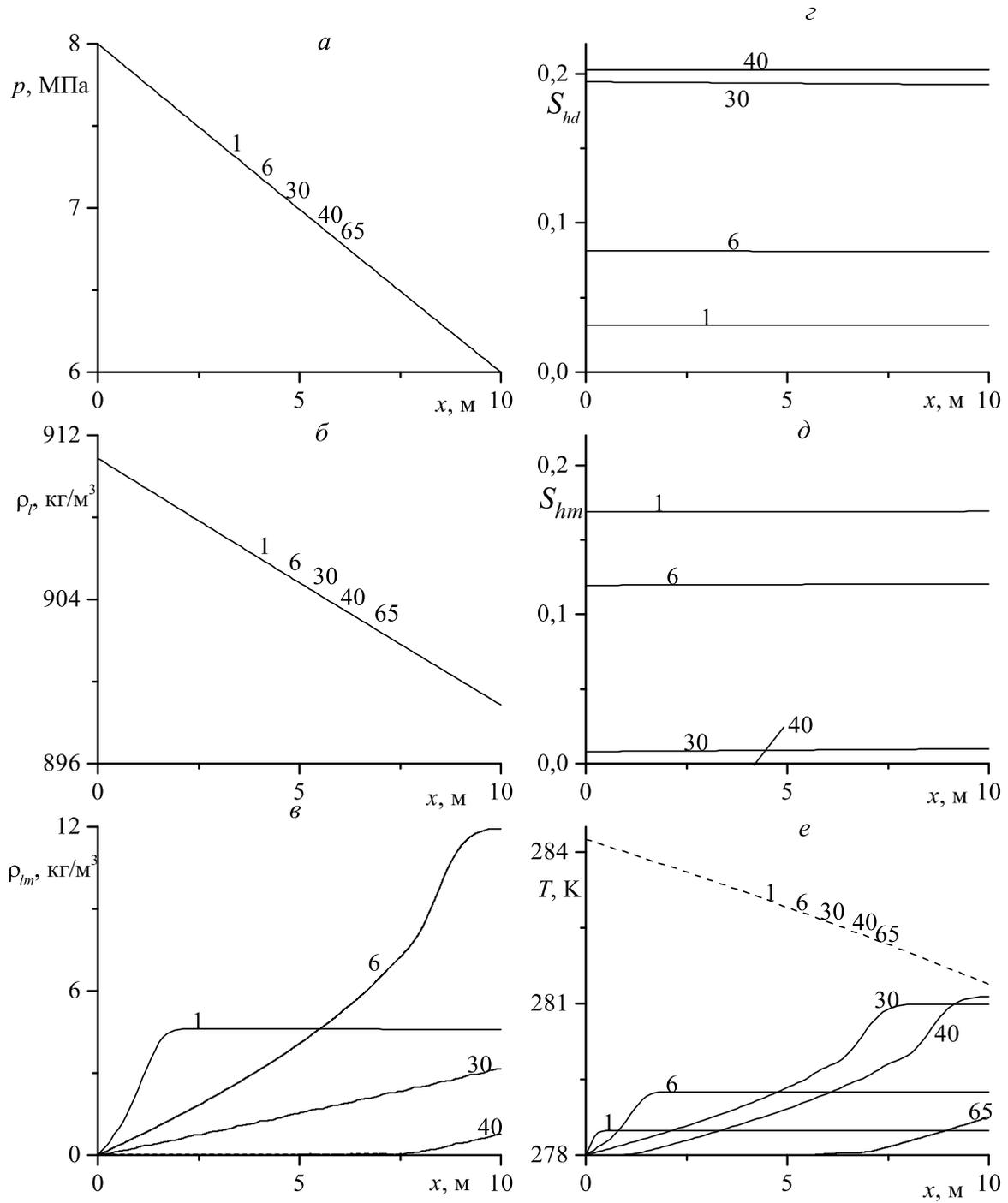


Рис. 3. Распределение давления (а), общей плотности (б) и плотности растворенного газа метана (в), гидратонасыщенности диоксида углерода (г) и метана (д), температуры (е) в различные моменты времени

пласта (в течение 6 минут). В области замещения происходит рост температуры (приблизительно на 2 градуса) и процесс также характеризуется наличием фронта температурной волны, движущейся несколько позже фронта фильтрации растворенного газа (рис. 3(е)). Это объясняется способностью породы накапливать тепло, выделившееся вследствие гидратообразования. После полного вымывания газа метана из пласта фронт температурной волны достигает правой границы пласта ( $x = L$ ) приблизительно через 70 минут. Следует также отметить, что за время замещения не происходит достижения равновесной температуры для гидрата метана, значит процесс, скорее всего, будет происходить без разрушения гидратной структуры.

## 6. Заключение

Показано, что на первом этапе (поршневое вытеснение) в течение 4 минут расход диоксида углерода и выход газа метана остаются постоянными, так как происходит вытеснение свободного газа из пор. На втором этапе диоксид углерода начинает расходоваться на гидратообразование (скачкообразное увеличение расхода на входе и уменьшение на выходе) и расход высвобожденного газа метана растет от нуля, наибольшее его значение достигается через 6 минут после начала гидратообразования, что соответствует моменту достижения фронтом фильтрации растворенного газа правой границы ( $x = L$ ). Следующий этап (от 10 до 40 минут) характеризуется снижением выхода газа метана вследствие уменьшения концентрации растворенного газа в пласте, расход диоксида углерода на входе и выходе приближается к одному и тому же значению. После завершения гидратообразования (после 40 минут) происходит вымывание оставшегося газа из пласта.

Таким образом, процесс нагнетания жидкого диоксида углерода в гидратный пласт может состоять из следующих этапов: поршневое вытеснение свободного газа из пор; замещение метана жидким диоксидом углерода, его растворение и вымывание из пласта; завершение гидратообразования и вымывание оставшегося газа метана из гидратного пласта.

## Список литературы

- [1] Воронов В.П., Городецкий Е.Е., Григорьев Б.А., Муратов А.Р. Экспериментальное исследование процесса замещения метана в газовом гидрате диоксидом углерода // Вести газовой науки. Научно-технический сборник. 2015. № 4(24). С. 235–248.
- [2] Jung J.W., Espinoza N.D., Santamarina C.J. Properties and phenomena relevant to CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> replacement in hydrate-bearing sediments // J. Geophys. Res. 2010. V. 115. issue B10.
- [3] Stevens J.C., Howard J.J., Baldwin B.A., Ersland G., Husebo J., Graue A. Experimental hydrate formation and gas production scenarios based on CO<sub>2</sub> sequestration // Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH '08), Vancouver, Canada, 2008.
- [4] Nago A., Nieto A. Natural Gas Production from Methane Hydrate Deposits Using CO<sub>2</sub> Clathrate Sequestration: State-of-the-Art Review and New Technical Approaches // Journal of Geological Research. 2011. Article ID 239397.
- [5] Шагапов В.Ш., Галимзянов М.Н., Запихаева М.Н. Моделирование процесса образования льда при инъекции воды в пористую среду, насыщенную льдом и газом // Вестник Башкирского государственного университета. 2013. Т. 18, № 1. С. 22–26.
- [6] Шагапов В.Ш., Галимзянов М.Н., Запихаева М.Н. Моделирование процесса образования льда при нагнетании воды в сухую пористую среду // Известия Уфимского научного центра РАН. 2016. № 4. С. 14–18.
- [7] Шагапов В.Ш., Хасанов М.К., Рафикова Г.Р. Вытеснение метана из газогидратного пласта при закачке диоксида углерода // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2016. № 6(44). С. 104–114.
- [8] Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
- [9] Шагапов В.Ш., Рафикова Г.Р., Хасанов М.К. К теории образования газогидрата в частично водонасыщенной пористой среде при нагнетании метана // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54, № 6. С. 911–920.
- [10] Шагапов В.Ш., Чиглицева А.С., Рафикова Г.Р. О квазистационарном решении уравнения диффузии газа в гидратном слое // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2017. № 48. С. 107–117.
- [11] Басниев К.С., Кочина И.Н., Максимов В.М. Подземная гидромеханика. М.: Недра, 1993. 416 с.
- [12] Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977. 656 с.
- [13] Donnelly H., Katz D. Phase equilibria in the carbon dioxide-methane system // Ind. Eng. Chem. 1954. V. 46(3). Pp. 511–517.

# The replacement of methane hydrate in the reservoir by injection into the liquid carbon dioxide

**Shepelkevich O.F.**

Bashkir state university, Ufa

The paper deals with the process of injecting liquid carbon dioxide into a hydrate reservoir. It is shown that the process of methane replacement in a hydrate reservoir by injecting liquid carbon dioxide into it can consist of the following steps: piston displacement of free gas from the pores; replacement of methane with liquid carbon dioxide, its dissolution and leaching from the formation; completion of hydrate formation and leaching of the remaining methane gas from the hydrate reservoir. We have presented the distributions of pressure, density, hydrate saturation and temperature at different times.

**Keywords:** methane hydrate, carbon dioxide hydrate, methane substitution

