



ISSN: 2658-5782

Номер 3

Июль-Сентябрь 2019

МНОГОФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ

mfs.uimech.org





Анализ интенсивности добычи метана при его вытеснении из газогидратного пласта диоксидом углерода¹

Рафикова Г.Р.***, Хасанов М.К.*

*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, Стерлитамак

**Институт механики им. Р.Р. Мавлютова УФИЦ РАН, Уфа

В работе рассмотрена теоретическая модель в плоском и одномерном приближении, получены численные решения для процесса замещения метана диоксидом углерода из состава гидрата в пласте, насыщенном метаном и его гидратом, при нагнетании в пласт углекислого газа. Процесс рассматривается при термобарических условиях, соответствующих области стабильности газогидратов метана и двуокиси углерода и области существования CO_2 в виде газообразной фазы. Рассмотрен случай, когда интенсивность образования гидрата диоксида углерода лимитируется диффузией углекислого газа через образовавшийся гидратный слой между потоком газовой смеси и гидратом метана. Принято, что процесс гидратозамещения происходит без высвобождения воды из состава гидрата. Для описания математической модели в качестве основных уравнений использованы уравнения сохранения масс для метана, диоксида углерода и их гидратов, закон Дарси для фильтрации, закон Фика для диффузионного перемешивания газовой смеси, уравнения состояния для газовой фазы, закон Дальтона, уравнение энергии, уравнение диффузии для переноса CO_2 через гидратный слой в масштабах поровых микроканалов. Исследована динамика массовых расходов выходящего углекислого газа и извлекаемого метана. Проанализировано влияние величины коэффициента диффузии, значения абсолютной проницаемости и протяженности пласта на интенсивность добытого метана, полученного в результате процесса газозамещения. Выявлено три основных этапа процесса: вытеснение свободного метана из пласта; извлечение свободного метана, полученного в результате начала гидратозамещения в пласте; полный переход гидрата метана в гидрат диоксида углерода и полное извлечение метана из пласта. Определено, как при различных параметрах соотносятся между собой два основных фактора по степени влияния на скорость замещения: тепломассоперенос в пласте и кинетика процесса замещения.

Ключевые слова: замещение метана диоксидом углерода из состава гидрата, газогидратный пласт, массовый расход, кинетика гидратозамещения, фильтрационный массоперенос

1. Введение

Одними из наиболее известных и перспективных способов извлечения метана из газогидратного пласта являются депрессионное и тепловое воздействия на пласт [1–4], введение ингибиторов в пласт [5]. Мало изученным методом является инжекция диоксида углерода в метангидратные пла-

сты. Суть метода состоит в том, что газогидрат углекислого газа является более стабильным, чем газогидрат метана, и молекулы диоксида углерода вытесняют молекулы метана из состава газогидрата. Преимуществами данного способа являются утилизация парникового газа и сохранение механической прочности породы [6, 7]. Отметим также, что если разложение газогидрата при депрессии и нагреве проходит с поглощением тепла, то в случае использования метода инжекции углекислого газа процесс будет происходить с небольшим выделением тепла [7, 8]. Эксперименты по иссле-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №17-79-20001).

дованию процесса замещения метана из состава гидрата диоксидом углерода описаны в работах [6–9]. Математические модели образования гидрата углекислого газа в пласте, содержащем воду и метан в свободном состоянии, путем инъекции газообразного и жидкого диоксида углерода были рассмотрены в работах [10–14].

Настоящая статья является продолжением работ по развитию, построению и анализу математической модели процесса вытеснения метана из газогидратного пласта двуокисью углерода [15–17]. В настоящей работе проведено исследование динамики массовых расходов и интенсивности добычи метана в зависимости от различных коэффициентов проницаемости, коэффициентов диффузии и протяженностей пласта.

2. Постановка задачи

2.1. Математическая модель

Рассмотрим в плоском и одномерном приближении процесс вытеснения метана из газогидратного пласта диоксидом углерода. Примем следующие допущения: процесс замещения будет протекать при термобарических условиях, соответствующих области стабильности газогидратов метана и двуокиси углерода и области существования CO_2 в виде газообразной фазы; пласт в исходном состоянии состоит из пористого скелета (не участвующего в физико-химическом превращении) метана и его газогидрата; скелет пористой среды и газогидратную фазу полагаем неподвижными и несжимаемыми.

Запишем уравнения сохранения масс для диоксида углерода и метана, фильтрующихся через пласт:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (mS_g \rho_{g(d)}^0) + \frac{\partial}{\partial x} (mS_g v_{g(d)} \rho_{g(d)}^0) &= -J_{g(d)}, \\ \frac{\partial}{\partial t} (mS_g \rho_{g(m)}^0) + \frac{\partial}{\partial x} (mS_g v_{g(m)} \rho_{g(m)}^0) &= J_{g(m)}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь m — пористость скелета; S_g — газонасыщенность; $\rho_{g(i)}^0$, $v_{g(i)}$ ($i = d, m$) — парциальные плотности и скорости компонент газовой смеси; $J_{g(d)}$, $J_{g(m)}$ — интенсивности перехода диоксида углерода в состав гидрата и вытеснения метана из состава гидрата; нижние индексы $i = d, m$ относятся соответственно к углекислому газу и метану, g — к газу.

Будем полагать, что гидратная фаза состоит из двух составляющих: гидрата CH_4 и гидрата CO_2 . Тогда объемную гидратонасыщенность можно представить как:

$$S_h = S_{h(d)} + S_{h(m)}, \quad S_g + S_h = 1,$$

где $S_{h(i)}$ — гидратонасыщенность метана ($i = m$) и диоксида углерода ($i = d$); нижний индекс h относится к гидрату.

Полагая, что газогидрат неподвижен, уравнения сохранения масс для составляющих гидратной фазы запишутся в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (mS_{h(d)} G_{h(d)} \rho_{h(d)}^0) &= J_{g(d)}, \\ \frac{\partial}{\partial t} (mS_{h(m)} G_{h(m)} \rho_{h(m)}^0) &= -J_{g(m)}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\rho_{h(i)}^0$ и $G_{h(i)}$ — плотность гидрата и массовое содержание газа в составе гидрата для диоксида углерода ($i = d$) и метана ($i = m$).

Плотности гидрата диоксида углерода и метана равны соответственно 1117 кг/м^3 и 910 кг/м^3 [18]. Наиболее распространенной структурой гидратов CH_4 и CO_2 является КС-I, когда на одну молекулу газа приходится около шести молекул воды, в связи с чем массовые доли диоксида углерода и метана в составе гидрата соответственно равны $G_{h(d)} = 0.29$ и $G_{h(m)} = 0.13$. Следовательно, с хорошей точностью выполняется соотношение

$$(1 - G_{h(d)}) \rho_{h(d)}^0 = (1 - G_{h(m)}) \rho_{h(m)}^0. \quad (3)$$

Данное условие также означает, что в единице объема гидрата диоксида углерода и метана содержится одинаковая масса воды. С учетом вышеприведенных фактов примем, что число молекул метана, покидающего гидрат, равно числу молекул диоксида углерода, переходящих в состав гидрата, и процесс происходит без высвобождения воды из состава гидрата [6, 8]. Отсюда, для интенсивностей выполняется следующее соотношение

$$\frac{J_{g(d)}}{M_{(d)}} = \frac{J_{g(m)}}{M_{(m)}}, \quad (4)$$

где $M_{(i)}$ ($i = d, m$) — молекулярные массы диоксида углерода и метана.

Для газовой смеси в целом введем среднемассовую скорость:

$$\begin{aligned} \rho_g^0 v_g &= \rho_{g(d)}^0 v_{g(d)} + \rho_{g(m)}^0 v_{g(m)}, \\ \rho_g^0 &= \rho_{g(d)}^0 + \rho_{g(m)}^0. \end{aligned} \quad (5)$$

Для фильтрации и диффузионного перемешивания газовой смеси примем соответственно законы Дарси и Фика:

$$mS_g v_g = -\frac{k_g}{\mu_g} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \rho_{g(d)}^0 w_{g(d)} &= -\rho_{g(m)}^0 w_{g(m)} = D_g \frac{\partial \rho_{g(m)}^0}{\partial x}, \\ w_{g(d)} &= v_{g(d)} - v_g, \quad w_{g(m)} = v_{g(m)} - v_g. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь k_g — проницаемость пласта; p — давление; μ_g — динамическая вязкость газа; $w_{g(i)}$ ($i = d, m$) — диффузионные скорости метана и диоксида углерода; D_g — коэффициент диффузионного перемешивания смеси метана и диоксида углерода.

Запишем уравнения состояния для метана и диоксида углерода и закон Дальтона для газовой смеси:

$$\begin{aligned} p_{g(d)} &= \rho_{g(d)}^0 R_{(d)} T, \quad p_{g(m)} = \rho_{g(m)}^0 R_{(m)} T, \\ p &= p_{g(d)} + p_{g(m)}, \end{aligned} \quad (8)$$

где T — температура; R — приведенная газовая постоянная.

Для системы запишем уравнение теплопроводности ($T_{sk} = T_h = T_g = T$):

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial T}{\partial t} + m S_g \rho_g^0 c_g v_g \frac{\partial T}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \\ + m \left(\rho_{h(d)}^0 l_{h(d)} \frac{\partial S_{h(d)}}{\partial t} + \rho_{h(m)}^0 l_{h(m)} \frac{\partial S_{h(m)}}{\partial t} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь c_j ($j = g, h$), λ — удельная теплоемкость и теплопроводность фаз; $l_{h(m)}$, $l_{h(d)}$ — удельные теплоты разложения и образования гидрата метана и диоксида углерода соответственно, отнесенные на единицу массы; нижний индекс sk относится к скелету.

Систему уравнений (1)–(9) дополним граничными и начальными условиями:

$$\begin{aligned} x=0, t>0: \quad p &= p_e, \quad p_{g(d)} = p_{g(d)e}, \quad T = T_e, \\ x=L, t>0: \quad p &= p_0, \quad \partial T / \partial x = 0, \\ 0 < x < L, t=0: \quad p &= p_0, \quad p_{g(d)} = 0, \quad T = T_0. \end{aligned} \quad (10)$$

Массовые расходы углекислого газа и метана, отнесенные на единицу площади поперечного сечения пласта, равны:

$$q_{g(d)} = \rho_{g(d)}^0 m S_g v_g, \quad q_{g(m)} = \rho_{g(m)}^0 m S_g v_g.$$

Здесь $q_{g(d)}$, $q_{g(m)}$ — расходы диоксида углерода и метана на выходе.

Тогда общая масса добытых диоксида углерода и метана, отнесенная на единицу площади поперечного сечения пласта, равна:

$$m_{g(d)} = \int_0^t q_{g(d)} dt, \quad m_{g(m)} = \int_0^t q_{g(m)} dt.$$

2.2. Кинетика гидратозамещения

Будем полагать, что интенсивность замещения молекул метана молекулами диоксида углерода определяется диффузией диоксида углерода

через слой гидрата диоксида углерода, образовавшийся между газом и гидратом метана. Для построения аналитических выражений для кинетики замещения молекул метана молекулами диоксида углерода рассмотрим следующую схему. Пористую среду схематически представим, как систему цилиндрических каналов радиуса a . Примем, что гидрат метана будет находиться в кольцевом слое между $r = a$ и $r = a_{(md)}$, гидрат диоксида углерода — в слое между $r = a_{(md)}$ и $r = a_g$, а газовая смесь диоксида углерода и метана будет протекать в канале радиуса $r = a_g$.

Для процесса переноса диффундирующего газа через слой гидрата диоксида углерода запишем уравнение диффузии [19]:

$$\frac{\partial \rho_{g(d)}}{\partial t} = D_{h(d)} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \rho_{g(d)}}{\partial r} \right), \quad a_g < r < a_{(d)}, \quad (11)$$

где $D_{h(d)}$ — коэффициент диффузии углекислого газа в гидрате диоксида углерода. Дополним уравнение следующими граничными условиями:

$$r = a_g: \quad \rho_{g(d)} = \rho_{g(d)s}, \quad r = a_{(d)}: \quad \rho_{g(d)} = 0. \quad (12)$$

Здесь $\rho_{g(d)s}$ — плотность подвижного диоксида углерода в составе гидрата для состояния насыщения.

Для потока массы подвижного диоксида углерода к поверхности контакта между гидратами диоксида углерода и метана запишем выражение

$$j_{g(d)} = -D_{h(d)} \left(\frac{\partial \rho_{g(d)}}{\partial r} \right)_{a_{(d)}}. \quad (13)$$

Для интенсивности $J_{g(d)}$ потребления CO_2 на образование гидрата в единице объема на основании уравнений (11)–(13) получим

$$J_{g(d)} = 2m(1 - S_{h(m)}) \frac{\rho_{g(d)s} D_{h(d)}}{a_{(d)}^2 \ln(a_{(md)}/a_g)}. \quad (14)$$

Введем эмпирический параметр — приведенный коэффициент диффузии для CO_2 , — отвечающий в силу выше принятых допущений за кинетику образования гидрата CO_2 в виде:

$$D = \frac{\rho_{g(d)s} D_{h(d)}}{\rho_{g(d)}^0}. \quad (15)$$

Более подробно с аналитическим решением уравнения (11) при граничных условиях (12) и с выводом выражения для интенсивности потребления CO_2 на образование гидрата в единице объема (14) можно ознакомиться в работе [15].

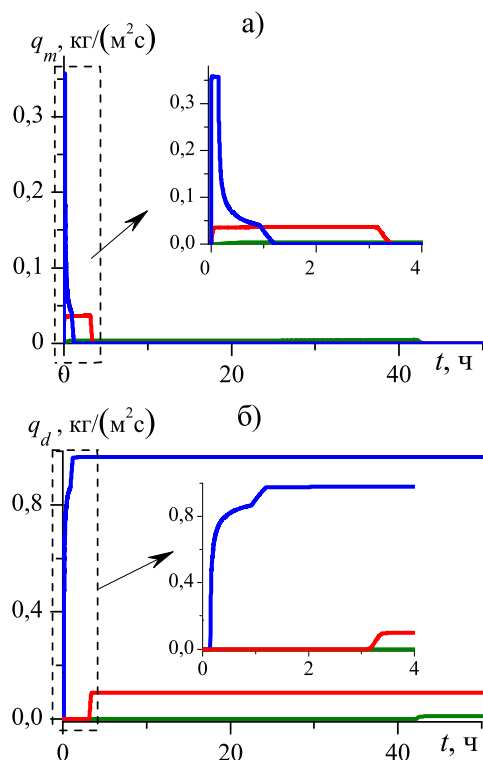


Рис. 1. Влияние проницаемости на динамику массовых расходов метана (а) и диоксида углерода (б) на выходе из пласта. Синяя, красная и зеленая кривые соответствуют значениям проницаемости $k = 5 \cdot 10^{-11}$, $5 \cdot 10^{-12}$, $5 \cdot 10^{-13}$ м²

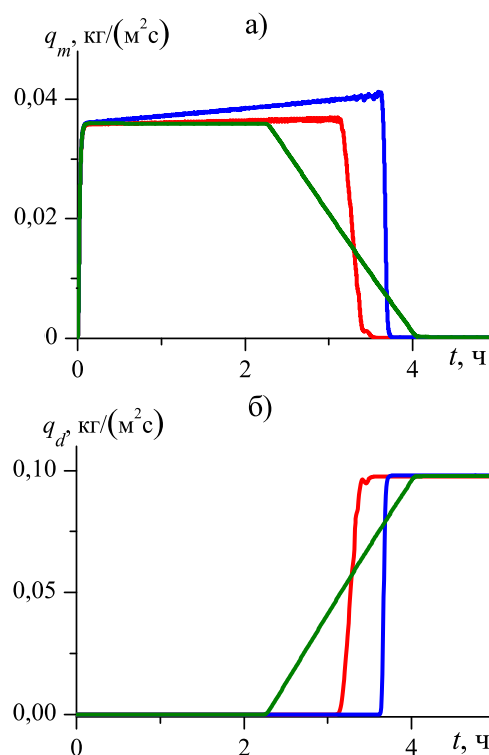


Рис. 2. Влияние коэффициента диффузии на динамику массовых расходов метана (а) и диоксида углерода (б) на выходе из пласта. Синяя, красная и зеленая кривые соответствуют значениям коэффициента диффузии $D = 5 \cdot 10^{-14}$, $5 \cdot 10^{-15}$, $5 \cdot 10^{-16}$ м²/с

3. Анализ полученных результатов

На основе системы уравнений (1)–(9), (11)–(15) с начальными и граничными условиями (10) проведены численные расчеты. Для основных параметров системы приняты следующие значения: $T_0 = 273$ К, $T_e = 273$ К, $p_0 = 3$ МПа, $p_e = 3.4$ МПа, $S_{h(m)0} = 0.2$, $x_0 = 100$ м, $m = 0.1$, $k = 5 \cdot 10^{-12}$ м², $D = 5 \cdot 10^{-15}$ м²/с.

На рис. 1 приведены зависимости массовых расходов метана и диоксида углерода на выходе пласта от времени. Из рисунка видно, что явно прослеживаются три основных этапа процесса. На начальном этапе вытесняется свободный метан, находящийся в порах пласта в исходном состоянии. Данный этап сопровождается резким повышением расхода метана на выходе из пласта. Следующий этап характеризуется вытеснением метана, полученного в результате процесса замещения метана из состава гидрата углекислым газом. На этом этапе поддерживается стабильное с течением времени значение массового расхода добываемого через внешнюю границу пласта метана. Третий этап ха-

рактеризуется полным переходом гидрата метана в гидрат диоксида углерода и полным извлечением метана из газогидратного пласта, что соответствует снижению массового расхода метана и повышению массового расхода диоксида углерода. На первом и втором этапах через внешнюю границу выходит практически «чистый» метан (т.е. содержание диоксида углерода в газовой смеси, выходящей через внешнюю границу пласта, очень мало), а на третьем этапе из гидратонасыщенного пласта будет извлекаться газовая смесь метана и углекислого газа, что требует дополнительных затрат на сепарирование газовой смеси.

Также отметим, что с уменьшением проницаемости пласта увеличивается продолжительность второго этапа процесса, что объясняется снижением влияния кинетики гидратозамещения и повышением влияния фильтрационного переноса.

На рис. 2 приведены зависимости массовых расходов метана и диоксида углерода на выходе пласта от времени. Можно заметить, что скорость

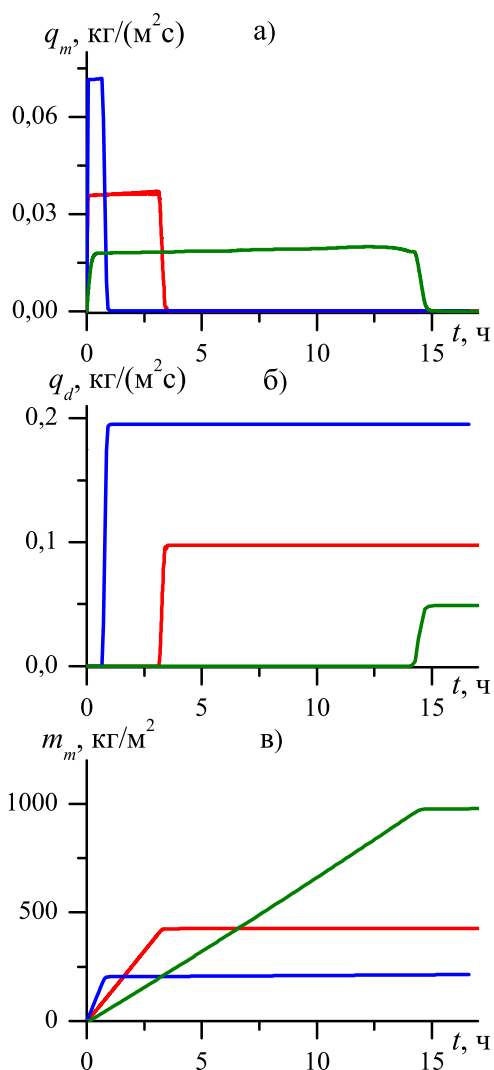


Рис. 3. Влияние протяженности пласта на динамику массовых расходов метана (а), диоксида углерода (б), массы метана (в) на выходе из пласта. Синяя, красная и зеленая кривые соответствуют значениям протяженности пласта $x_0 = 50, 100, 200$ м

массового расхода и продолжительность вытеснения свободного метана из пласта для первого этапа одинаковы для всех перечисленных коэффициентов диффузии. Период протекания второго этапа процесса сокращается, а третьего этапа увеличивается с уменьшением параметра D , что связано с ростом влияния кинетики замещения.

На рис. 3 приведены зависимости массовых расходов метана, диоксида углерода и массы метана на выходе пласта от времени. Заметим, что с увеличением длины пласта значение массового расхода уменьшается и увеличивается период

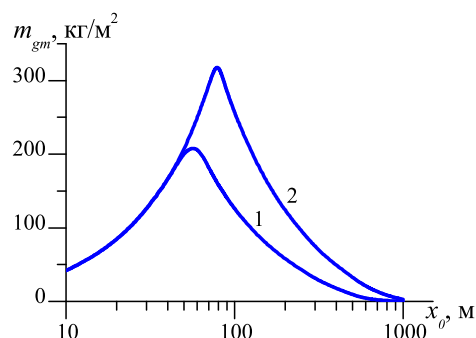


Рис. 4. Влияние длины пласта на массу метана, добытого за определенный промежуток времени

протекания второго и третьего этапов процесса, что объясняется ростом влияния фильтрационно-массопереноса. Также отметим, что с ростом длины пласта уменьшается интенсивность добычи метана, но увеличивается масса добытого метана.

На рис. 4 проиллюстрировано влияние протяженности пласта на массу метана, добываемого за определенный промежуток времени. Числа на кривых соответствуют значениям времени в часах. Можно видеть, что в диапазоне $10 \div 100$ метров масса добытого метана за разные промежутки времени приблизительно одинакова, что говорит о быстром завершении процесса. Также заметим, что в этом диапазоне с ростом протяженности пласта скорость добычи метана увеличивается, а в диапазоне $100 \div 1000$ метров — уменьшается. В первом диапазоне значений длины пласта процесс происходит в объемной протяженной области (лимитируется кинетикой процесса замещения), поскольку характерное время $t^{(D)}$ кинетики процесса замещения превышает характерное время $t^{(P)}$ распространения фронта давления от скважины до внешней границы пласта $t^{(D)} > t^{(P)}$ [15, 20]. Во втором диапазоне процесс происходит в режиме с приближенно фронтальной границей фазовых превращений (лимитируется массопереносом в пласте), что соответствует $t^{(D)} < t^{(P)}$, пиковые значения $x_0 = 50 \div 90$ соответствуют приближенному равенству характерных времен $t^{(D)} \approx t^{(P)}$.

4. Заключение

Построена математическая модель процесса вытеснения метана из газогидратного пласта путем его замены на диоксид углерода. Проведено численное исследование влияния основных параметров пласта и коэффициента диффузии на массовые расходы и массы добываемого метана на выходе из пласта. Для процесса характерны три этапа:

вытеснение свободного метана из пласта; извлечение свободного метана, полученного в результате начала гидратозамещения в пласте; полный переход гидрата метана в гидрат диоксида углерода и полное извлечение метана из пласта.

Показано, что продолжительность второго этапа процесса растет с уменьшением проницаемости пласта, что объясняется повышением влияния фильтрационного массопереноса в пласте и протеканием режима с приближенно фронтальной границей фазовых превращений. С уменьшением параметра D период протекания второго этапа процесса сокращается, а третьего этапа увеличивается, что связано с ростом влияния кинетики гидратозамещения.

Список литературы

- [1] Васильев В.И., Попов В.В., Цыпкин Г.Г. Численное исследование разложения газовых гидратов, сосуществующих с газом в природных пластах // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2006. № 4. С. 127–134.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=9282178>
- [2] Цыпкин Г.Г. Течения с фазовыми переходами в пористых средах. М.: Физматлит, 2009. 232 с.
- [3] Назмутдинов Ф.Ф., Хабибуллин И.Л. Математическое моделирование десорбции газа из газового гидрата // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 1996. № 5. С. 118–125.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=28100566>
- [4] Шагапов В.Ш., Мусакаев Н.Г. Динамика образования и разложения гидратов в системах добычи, транспортировки и хранения газа. М.: Наука, 2016. 238 с.
- [5] Moridis G.J. Numerical studies of gas production from methane hydrates // Society of Petroleum Engineers Journal. Vol. 8, No 4. DOI: 10.2118/87330-PA
- [6] Espinoza N.D., Santamarina J.C. P-wave monitoring of hydrate-bearing sand during CH_4 – CO_2 replacement // Int. J. Greenhouse Gas Control. 2011. Vol. 5, P. 1031–1038.
DOI: 10.1016/j.ijggc.2011.02.006
- [7] Jung J.W., Santamarina J.C. CH_4 – CO_2 replacement in hydrate-bearing sediments: A pore-scale study // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2010. Vol. 11. Article Q0AA13.
DOI: 10.1029/2010GC003339
- [8] Jung J.W., Espinoza D.N., Santamarina J.C. Properties and phenomena relevant to CH_4 – CO_2 replacement in hydrate-bearing sediments // J. Geophysical Research: Solid Earth. 2010. Vol. 115. Article B10102.
DOI: 10.1029/2009JB000812
- [9] Falenty A., Qin J., Salamatin A.N., Yang L., Kuhs W.F. Fluid composition and kinetics of the in situ replacement in CH_4 – CO_2 hydrate system // Journal of physical chemistry C. 2016. Vol. 120, No 48. P. 27159–27172.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09460
- [10] Цыпкин Г.Г. Образование гидрата при инъекции жидкой двуокиси углерода в пласт, насыщенный метаном и водой // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2016. № 5. С. 99–107.
DOI: 10.7868/S0568528116050157
- [11] Хасанов М.К. Инъекция вскипающей углекислоты в пласт, сопровождающаяся замещением метана в гидрате двуокисью углерода // Прикладная математика и механика. 2016. Т. 80, № 5. С. 553–565.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=27174958>
- [12] Мусакаев Н.Г., Хасанов М.К. Математическая модель процесса захоронения углекислого газа в гидратонасыщенном пласте // Труды Института механики им. Р.Р. Мавлютова Уфимского научного центра РАН. 2016. Т. 11, № 2. С. 181–187.
DOI: 10.21662/uim2016.2.026
- [13] Шепелькевич О.А. Замещение метана в гидратном пласте путем инъекции в него жидкого диоксида углерода // Труды Института механики им. Р.Р. Мавлютова Уфимского научного центра РАН. 2017. Т. 12, № 2. С. 206–213.
DOI: 10.21662/uim2017.2.031
- [14] Шагапов В.Ш., Хасанов М.К., Байрамгулова Р.С. К теории инъекции жидкого диоксида углерода в пласт, насыщенный системой «газогидрат метана–метан» в режиме образования промежуточной талой зоны // Труды Института механики им. Р.Р. Мавлютова Уфимского научного центра РАН. 2016. Т. 11, № 2. С. 171–180.
DOI: 10.21662/uim2016.2.025
- [15] Шагапов В.Ш., Рафикова Г.Р., Хасанов М.К. К теории замещения метана из состава газогидрата диоксидом углерода // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53, № 1. С. 67–77.
DOI: 10.1134/S0040357118060143
- [16] 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.
DOI: 10.17223/19988621/44/9
- [17] Musakaev N.G., Khasanov M.K., Rafikova G.R. Mathematical model of the methane replacement by carbon dioxide in the gas hydrate reservoir taking into account the diffusion kinetics // AIP Conference Proceedings. 2018. Is. 1939. P. 020034-1–020034-6.
DOI: 10.1063/1.5027346
- [18] Макогон Ю.Ф. Газогидраты. История изучения и перспективы освоения // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2010. № 2. С. 5–21.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=15122639>
- [19] Шагапов В.Ш., Чиглинцева А.С., Рафикова Г.Р. О применимости квазистационарного решения уравнения диффузии в слое гидрата, образующегося на границе контакта газ–лед (вода) // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52, № 4. С. 458–465.
DOI: 10.1134/S0040357118040073
- [20] 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.
DOI: 10.7868/S004036441606017X



Analysis of methane production intensity during its displacement from a gas hydrate formation by carbon dioxide

Rafikova G.R.^{*,**}, Khasanov M.K.^{*}

^{*}Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Sterlitamak

^{**}Mavlyutov Institute of Mechanics, Ufa

The theoretical model is considered in the one-dimensional approximations and numerical solutions are obtained for the process of replacing methane with carbon dioxide from a hydrate in a formation saturated with methane and its hydrate when carbon dioxide is injected into the formation. The process is considered under thermobaric conditions corresponding to the stability region of methane gas and carbon dioxide and the region of existence of CO_2 in the form of a gaseous phase. The case is considered when the rate of carbon dioxide hydrate formation is limited by diffusion of carbon dioxide through the formed hydrate layer between the gas mixture stream and methane hydrate. It is accepted that the hydration substitution process occurs without the release of water from the hydrate. To describe the mathematical model, the main equations are the mass conservation equations for methane, carbon dioxide and their hydrates, Darcy's law for filtration, Fick's law for diffusive mixing of the gas mixture, state equations for the gas phase, Dalton's law, energy equation, diffusion equation for transport CO_2 through the hydration layer at the pore microchannel scale. The dynamics of the mass flow rates of the outgoing carbon dioxide and methane recovered has been investigated. The influence of the diffusion coefficient, the absolute permeability and the length of the formation on the intensity of the methane produced as a result of the gas substitution process is analyzed. Three main stages of the process were identified: displacement of free methane from the reservoir; extraction of free methane obtained as a result of the beginning of hydrate substitution in the formation; complete conversion of methane hydrate to carbon dioxide hydrate and complete extraction of methane from the formation. It is determined how the two main factors relate to each other in terms of the degree of influence on the replacement rate: heat and mass transfer in the reservoir and the kinetics of the replacement process.

Keywords: replacement of methane with carbon dioxide from the hydrate, gas hydrate formation, mass flow rate, hydration substitution kinetics, filtration mass transfer

References

- [1] Vasil'ev V.I., Popov V.V., Tsyppkin G.G. Numerical investigation of the decomposition of gas hydrates coexisting with gas in natural reservoirs // *Fluid Dynamics*. 2006. V. 41. No. 4. Pp. 599–605. DOI: 10.1007/s10697-006-0078-z
- [2] Tsyppkin G.G. *Techeniya s fazovymi perekhodami v poristyykh sredakh*. M.: Fizmatlit. 2009. P. 232 (in Russian).
- [3] Nazmutdinov F.F., Khabibullin I.L. Mathematical modeling of gas desorption from a gas hydrate // *Fluid Dynamics*. 1996. V.31. No. 5. Pp. 724–730. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=28097978>
- [4] Shagapov V.Sh., Musakayev N.G. *Dinamika obrazovaniya i razlozheniya gidratov v sistemakh dobychi. transportirovki i khraneniya gaza*. M.: Nauka. 2016. P. 238 (in Russian).
- [5] Moridis G.J. Numerical studies of gas production from methane hydrates // *Society of Petroleum Engineers Journal*. Vol. 8, No. 4. DOI: 10.2118/87330-PA
- [6] Espinoza N.D., Santamarina C.J. P-wave monitoring of hydrate-bearing sand during CH_4 – CO_2 replacement // *Int. J. Greenhouse Gas Control*. 2011. Vol. 5. Pp. 1031–1038. DOI: 10.1016/j.ijggc.2011.02.006
- [7] Jung J.W., Santamarina J.C. CH_4 – CO_2 replacement in hydrate-bearing sediments: A pore-scale study // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2010. Vol. 11. Article Q0AA13. DOI: 10.1029/2010GC003339
- [8] Jung J.W., Espinoza D.N., Santamarina J.C. Properties and phenomena relevant to CH_4 – CO_2 replacement in hydrate-bearing sediments // *J. Geophysical Research: Solid Earth*. 2010. Vol. 115. Article B10102. DOI: 10.1029/2009JB000812

- [9] Falenty A., Qin J., Salamatin A.N., Yang L., Kuhs W.F. Fluid composition and kinetics of the in situ replacement in CH_4 - CO_2 hydrate system // *Journal of physical chemistry C*. 2016. Vol. 120, No. 48. Pp. 27159–27172.
DOI: [10.1021/acs.jpcc.6b09460](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09460)
- [10] Tsyppin G.G. Formation of hydrate in injection of liquid carbon dioxide into a reservoir saturated with methane and water // *Fluid Dynamics*. 2016. V. 51, No. 5. Pp. 672–679.
DOI: [10.1134/S0015462816050112](https://doi.org/10.1134/S0015462816050112)
- [11] Khasanov M.K. Injection of boiling liquid carbon dioxide into a stratum, accompanied by replacement of methane in hydrate by carbon dioxide // *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*. 2016. V. 80, No. 5. Pp. 391–399.
DOI: [10.1016/j.jappmathmech.2017.02.006](https://doi.org/10.1016/j.jappmathmech.2017.02.006)
- [12] Musakayev N.G., Khasanov M.K. [The mathematical model of the carbon dioxide burial in the reservoir saturated with hydrate] *Trudy Instituta mekhaniki im. R.R. Mavlyutova Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the Institute of Mechanics. R.R. Mavlyutov Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences]. 2016. V. 11, No. 2. Pp. 181–187 (In Russian).
DOI: [10.21662/uim2016.2.026](https://doi.org/10.21662/uim2016.2.026)
- [13] Shepelkevich O.F. [The replacement of methane hydrate in the reservoir by injection into the liquid carbon dioxide] *Trudy Instituta mekhaniki im. R.R. Mavlyutova Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the Institute of Mechanics. R.R. Mavlyutov Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences]. 2017. V. 12, No. 2. Pp. 206–213 (In Russian).
DOI: [10.21662/uim2017.2.031](https://doi.org/10.21662/uim2017.2.031)
- [14] Shagapov V.Sh., Khasanov M.K., Bayramgulova R.S. [The theory of injection of liquid carbon dioxide in formation, saturated system «hydrate of methane–methane» in the mode of formation of the intermediate melt zone] *Trudy Instituta mekhaniki im. R.R. Mavlyutova Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the Institute of Mechanics. R.R. Mavlyutov Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences]. 2016. V. 11, No. 2. Pp. 171–180 (In Russian).
DOI: [10.21662/uim2016.2.025](https://doi.org/10.21662/uim2016.2.025)
- [15] Shagapov V.Sh., Rafikova G.R., Khasanov M.K. The theory of the replacement of methane by carbon dioxide in gas hydrates // *Theoretical foundations of chemical engineering*. 2019. V. 53, No. 1. Pp. 64–74.
DOI: [10.1134/S0040579518060118](https://doi.org/10.1134/S0040579518060118)
- [16] Shagapov V.Sh., Khasanov M.K., Rafikova G.R. [Displacement of methane from a gas hydrate reservoir in the process of carbon dioxide injection] [Vestnik tomskogo gosudarstvennogo universiteta-matematika i mekhanika-tomsk state university journal of mathematics and mechanics]. 2016. No. 6. Pp. 104–114 (In Russian).
DOI: [10.17223/19988621/44/9](https://doi.org/10.17223/19988621/44/9)
- [17] Musakaev N.G., Khasanov M.K., Rafikova G.R. Mathematical model of the methane replacement by carbon dioxide in the gas hydrate reservoir taking into account the diffusion kinetics // *AIP Conference Proceedings*. 2018. Is. 1939. Pp. 020034-1–020034-6.
DOI: [10.1063/1.5027346](https://doi.org/10.1063/1.5027346)
- [18] Makogom Yu.F. [Gazogidraty. Istoriya izucheniya i perspektivy osvoyeniya] [Geologiya i poleznyye iskopayemye Mirovogo okeana]. 2010. No. 2. Pp. 5–21 (In Russian).
<https://elibrary.ru/item.asp?id=15122639>
- [19] Shagapov V.S., Chiglintseva A.S., Rafikova G.R. On the applicability of a quasi-stationary solution of the diffusion equation for the hydrate layer formed at the gas–ice (water) interface // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2018. V. 52, No. 4. Pp. 560–567.
DOI: [10.1134/S0040579518040413](https://doi.org/10.1134/S0040579518040413)
- [20] Shagapov V.Sh., Rafikova G.R., Khasanov M.K. On the theory of formation of gas hydrate in partially water-saturated porous medium when injecting methane // *High Temperature*. 2016. V. 54, No. 6. Pp. 858–866.
DOI: [10.1134/S0018151X16060171](https://doi.org/10.1134/S0018151X16060171)