

УДК 532.546:536.421  
DOI 10.17223/19988621/44/9

**В.Ш. Шагапов, М.К. Хасанов, Г.Р. Рафикова**

### **ВЫТЕСНЕНИЕ МЕТАНА ИЗ ГАЗОГИДРАТНОГО ПЛАСТА ПРИ ЗАКАЧКЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА<sup>1</sup>**

Проведено теоретическое исследование процесса вытеснения метана из газогидратного пласта путем закачки углекислого газа в пласт, с последующим замещением метана из состава гидрата двуокисью углерода. Рассмотрен случай, когда интенсивность образования гидрата диоксида углерода лимитируется диффузией углекислого газа через образовавшийся гидратный слой между потоком газовой смеси и гидратом метана. Исследована динамика основных параметров процесса и расходов закачиваемого и выходящего углекислого газа и добываемого метана.

**Ключевые слова:** *газогидратный пласт, замещение метана диоксидом углерода в составе гидрата, диффузия, образование газового гидрата.*

С каждым годом возрастает интерес к изучению вопросов образования и разложения газогидратов с целью хранения и транспортировки газа. Газ в составе гидрата занимает меньший объем, чем в свободном состоянии при тех же давлениях и температурах, в связи с чем многими исследователями предлагается подземная газогидратная консервация природного газа [1, 2]. В работах [3, 4] представлены полученные численные и автомодельные решения для задачи об образовании газогидрата при инъекции холодного газа в пористом пласте с движущейся фронтальной границей фазовых переходов при равновесных условиях. В [5] процесс гидратообразования рассматривался в области стабильности газогидрата с учетом диффузионной кинетики.

Основными способами разработки газогидратных пластов являются депрессионное воздействие на пласт и нагрев гидратосодержащих пород. Моделирование разложения газогидрата в пластах данными способами рассмотрены в работах [6–8]. Одним из последних инновационных способов извлечения метана из состава гидрата является его замещение диоксидом углерода в газогидрате. Предложенный метод позволяет одновременно добыть метан и законсервировать углекислый газ в необходимых объемах. Экспериментальные исследования процесса замещения метана из состава гидрата двуокисью углерода проведены авторами [9–11], которыми было установлено, что процесс может происходить без высвобождения свободной воды при термобарических условиях, соответствующих стабильному существованию гидрата метана.

В настоящей работе проведено численное моделирование процесса вытеснения метана из газогидратного пласта диоксидом углерода. Полученные решения позволяют исследовать динамику основных параметров и выявить основные режимы процесса.

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-11-20022).

### Постановка задачи. Основные уравнения

Рассмотрим в плоском и одномерном приближении процесс закачки газообразного диоксида углерода в гидратный пласт. Предполагается, что процесс замещения будет происходить в области стабильного существования гидратов метана и двуоксида углерода, а также существования  $\text{CO}_2$  в газообразном состоянии.

Пусть гидратный пласт в исходном состоянии состоит гидрата метана и живых пор, заполненных метаном. Скелет пористой среды, газогидрат (метана и диоксида углерода) полагаем неподвижными и несжимаемыми.

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

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

Здесь  $m$  – пористость скелета (для объема, занятого газом и гидратом);  $S_g$  – газонасыщенность;  $\rho_{gi}^0$  и  $v_{gi}$  ( $i = d, m$ ) – парциальные плотности и скорости компонент газовой смеси;  $J_{gd}$  и  $J_{gm}$  – 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.

Будем полагать, что гидрат состоит из двух составляющих: гидрата метана и гидрата диоксида углерода. Тогда объемную насыщенность гидрата можно представить как

$$S_h = S_{hd} + S_{hm},$$

где  $S_{hi}$  – гидратонасыщенность, которая относится к гидратам диоксида углерода ( $i=d$ ) и метана ( $i=m$ ).

При этом

$$S_g + S_h = 1 \text{ или } S_g + S_{hd} + S_{hm} = 1.$$

Полагая, что газогидрат неподвижен ( $v_{gh} = 0$ ), уравнения сохранения масс для составляющих гидратной фазы запишутся в виде

$$\frac{\partial(mS_{hd} G_d \rho_{hd}^0)}{\partial t} = J_{gd}, \quad \frac{\partial(mS_{hm} G_m \rho_{hm}^0)}{\partial t} = -J_{gm}. \quad (2)$$

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

Для гидратов диоксида углерода и метана [12]  $\rho_{hd}^0 = 1117 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho_{hm}^0 = 910 \text{ кг/м}^3$  и  $G_d = 0.29$ ,  $G_m = 0.13$ , в связи с чем выполняется соотношение

$$(1 - G_d) \rho_{hd}^0 = (1 - G_m) \rho_{hm}^0. \quad (3)$$

Данное условие означает, что в единице объема гидрата диоксида углерода и метана содержится одинаковая масса воды. Для объема гидратов метана и диоксида углерода на одну молекулу газа приходится шесть молекул воды [2]. Из этого обстоятельства следует, что число молекул метана, покидающего гидрат, равно

числу молекул диоксида углерода, переходящих в состав гидрата. Отсюда, для интенсивностей  $J_{gd}$  и  $J_{gm}$  выполняется следующее соотношение:

$$\frac{J_{gd}}{M_d} = \frac{J_{gm}}{M_m}, \quad (4)$$

где  $M_i$  ( $i=d$  и  $m$ ) – молекулярные массы диоксида углерода и метана.

Для газовой смеси в целом введем среднemasсовую скорость

$$\rho_g^0 v_g = \rho_{gd}^0 v_{gd} + \rho_{gm}^0 v_{gm}, \quad (\rho_g^0 = \rho_{gd}^0 + \rho_{gm}^0). \quad (5)$$

Сложим уравнения (1), тогда с учетом (4) и (5) будем иметь

$$\frac{\partial(mS_g \rho_g^0)}{\partial t} + \frac{\partial(mS_g \rho_g^0 v_g)}{\partial x} = J_{gd} \left( \frac{M_m}{M_d} - 1 \right). \quad (6)$$

Для фильтрации и диффузионного перемешивания газовой смеси применим соответственно закон Дарси и закон Фика:

$$mS_g v_g = -\frac{k_g}{\mu_g} \frac{\partial p}{\partial x}; \quad (7)$$

$$\rho_{gd}^0 w_{gd} = -\rho_{gm}^0 w_{gm} = D_g \frac{\partial \rho_{gm}^0}{\partial x}, \quad (w_{gd} = v_{gd} - v_g, w_{gm} = v_{gm} - v_g). \quad (8)$$

Здесь  $D_g$  – коэффициент диффузионного перемешивания смеси метана и диоксида углерода,  $w_{gi}$  ( $i=d$  и  $m$ ) – диффузионная скорость компонентов газовой смеси.

Будем полагать, что газовая смесь является калорически совершенной и подчиняется закону Дальтона

$$p_{gd} = \rho_{gd}^0 R_d T, \quad p_{gm} = \rho_{gm}^0 R_m T, \quad p = p_{gd} + p_{gm}. \quad (9)$$

Приведенные выше уравнения дополним уравнением энергии

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + mS_g \rho_g^0 c_g v_g \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + m \left( \rho_{hd}^0 l_{hd} \frac{\partial S_{hd}}{\partial t} + \rho_{hm}^0 l_{hm} \frac{\partial S_{hm}}{\partial t} \right) \quad (10)$$

$$\rho c = (1-m) \rho_{sk}^0 c_{sk} + m \left( S_g \rho_g^0 c_g + S_{hd} \rho_{hd}^0 c_{hd} + S_{hm} \rho_{hm}^0 c_{hm} \right),$$

$$\rho_g^0 c_g = \rho_{gd}^0 c_{gd} + \rho_{gm}^0 c_{gm}, \quad \lambda = (1-m) \lambda_{sk} + m \left( S_g \lambda_g + S_{hd} \lambda_{hd} + S_{hm} \lambda_{hm} \right).$$

Здесь  $c_j$ ,  $\lambda_j$  – удельная теплоемкость и теплопроводность фаз ( $j = g, h$ ),  $\rho c$ ,  $\lambda$  – удельная объемная теплоемкость и теплопроводность системы,  $l_{hm}$ ,  $l_{hd}$  – удельная теплота разложения и образования гидрата метана и диоксида углерода соответственно, отнесенные на единицу массы.

Систему уравнений (1), (2), (6) и (10) дополним граничными и начальными условиями:

$$\begin{aligned} x = 0, t > 0: & p = p_e, p_{gd} = p_{gde}, T = T_e, \\ x = x_0, t > 0: & p = p_0, \partial p_{gd} / \partial x = 0, \partial T / \partial x = 0, \\ 0 < x < x_0, t = 0: & p = p_0, p_{gd} = 0, T = T_0, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $x_0$  – протяженность пористого пласта.

### Кинетика вытеснения метана из состава газогидрата диоксидом углерода

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 гидратообразования диоксида углерода (или замещения молекул метана молекулами диоксида углерода) рассмотрим следующую предельную схему. Примем, что гидрат метана полностью покрывает стенки пористых каналов. Пористую среду (скелет) схематически представим как систему цилиндрических каналов радиуса  $a$ . Тогда, согласно рассматриваемой схеме, 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 – в канале радиуса  $a = a_g$ . В рамках принятой схемы введенные линейные размеры и относительные фазовые насыщенности будут связаны следующим образом:

$$S_{hm} = 1 - \left(\frac{a_{(md)}}{a}\right)^2, \quad S_{hd} = \left(\frac{a_{(md)}}{a}\right)^2 - \left(\frac{a_g}{a}\right)^2, \quad S_g = \left(\frac{a_g}{a}\right)^2. \quad (12)$$

Для процесса переноса диффундирующего газа через слой гидрата диоксида углерода запишем уравнение диффузии

$$\frac{\partial \rho_{gd}^0}{\partial t} = \frac{D_{hd}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \rho_{gd}^0}{\partial r} \right), \quad a_{(md)} > r > a_g, \quad (13)$$

где  $D_{hd}$  – коэффициент диффузии углекислого газа в гидрате  $\text{CO}_2$ .

При граничных условиях

$$\rho_{gd}^0 = \rho_{gd(s)}^0, \quad r = a_g; \quad \rho_{gd}^0 = 0, \quad r = a_{(md)} \quad (14)$$

квазистационарное решение уравнения (13) для плотности подвижного углекислого газа в гидрате  $\text{CO}_2$  имеет вид

$$\rho_{gd}^0 = \rho_{gd(s)}^0 \frac{\ln(r/a_{(md)})}{\ln(a_g/a_{(md)})}, \quad a_{(md)} > r > a_g. \quad (15)$$

Здесь  $\rho_{gd(s)}^0$  – плотность подвижного диоксида углерода в составе гидрата для состояния насыщения. Отметим, что второе условие в (14) означает мгновенное вытеснение молекулами диоксида углерода молекул метана при достижении молекул диоксида углерода границы  $r = a_{(md)}$ .

Запишем выражение для потока массы подвижного диоксида углерода к поверхности контакта между гидратами диоксида углерода и метана, отнесенные к единице ее площади как

$$j_{gd} = -D_{hd} \left( \frac{\partial \rho_{gd}^0}{\partial r} \right)_{a_{(md)}}. \quad (16)$$

Подставляя решение (15) в (16), получим

$$j_{gd} = \frac{\rho_{gd(s)}^0 D_{hd}}{a_{(md)} \ln(a_{(md)}/a_g)}. \quad (17)$$

Чтобы связать поток  $j_{gd}$  с интенсивностью потребления диоксида углерода  $J_{gd}$ , необходимо определить полную площадь поверхности контакта в единице объема пористой среды (удельная поверхность контакта) между гидратами  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ . В рамках принятой схемы для этой площади можем записать

$$s_{md} = 2\pi a_{(md)} n_{(md)}, \quad n_{(md)} = \frac{m(1 - S_{hm})}{\pi a_{(md)}^2}, \quad (18)$$

где  $n_{(md)}$  – число каналов радиусом  $a_{(md)}$  в единице объема пористой среды.

По аналогии с законом Генри примем, что насыщенная концентрация свободного газа  $\text{CO}_2$  в составе гидрата пропорциональна величине парциального давления  $\text{CO}_2$  в газовой фазе, т.е.

$$\rho_{gd(s)}^0 = \Gamma_d p_{gd}, \quad (19)$$

где  $\Gamma_d$  – параметр Генри. Тогда для интенсивности  $J_{gd}$  потребления  $\text{CO}_2$  на образование гидрата в единице объема, связанной с  $j_{gd}$  как  $J_{gd} = s_{md} j_{gd}$ , используя (17) и (18), получим

$$J_{gd} = 2m(1 - S_{hm}) \frac{\rho_{gd(s)}^0 D_{hd}}{a_{(md)} \ln(a_{(md)}/a_g)}. \quad (20)$$

Отметим, что  $\rho_{gd(s)}^0$  и  $D_{hd}$  являются неизвестными эмпирическими параметрами. В выражение (20), а следовательно, и в общую систему уравнений данные параметры входят в виде произведения. Поэтому для дальнейшего введем один эмпирический параметр, приведенный коэффициент диффузии для  $\text{CO}_2$ , отвечающий в силу вышепринятых допущений, за кинетику образования гидрата  $\text{CO}_2$  в виде

$$D = \frac{D_{hd} \rho_{gd(s)}^0}{\rho_{gd}}. \quad (21)$$

Подставляя (19) и первое уравнение из (9) в (21), получим

$$D = D_{hd} \Gamma_d R_d T.$$

Если, по аналогии с жидкостями, коэффициент диффузии  $D_{hd}$  и параметр Генри  $\Gamma_d$  считать достаточно консервативными величинами (слабо зависящими от давления  $p_{gd}$ , например) и поскольку относительное изменение температуры по шкале Кельвина для рассматриваемых процессов слабо меняется ( $\Delta T/T \leq 10^{-2}$ ), то введенный коэффициент  $D$ , имеющий размерность коэффициента диффузии, можно принять за постоянный эмпирический модельный параметр. Наличие небольшой доли примесей других газов в составе углекислого газа и метана может повлиять на процессы гидратообразования и разложения [1, 13, 14]. Эмпирический параметр  $D$  зависит как от структуры гидрата, так и от особенностей скелета пористой среды.

В соответствии с вышепринятыми допущениями проницаемость для газовой смеси и радиус пористых канальцев будет задаваться как

$$k_g = k(a_g/a)^2, \quad a = \sqrt{k/m}, \quad (22)$$

где  $k$  – коэффициент абсолютной проницаемости скелета.

### Результаты

На основе системы уравнений (1), (2), (6) и (10) с учетом (7) – (9) и (20) с начальными и граничными условиями (11) были проведены численные расчеты. Для параметров системы приняты следующие значения:

$$\begin{aligned} T_0 &= 273 \text{ К}, T_e = 273 \text{ К}, p_0 = 2.8 \text{ МПа}, p_e = 3.2 \text{ МПа}, S_{hm0} = 0.15, \\ x_0 &= 10 \text{ м}, m = 0.1, k = 10^{-11} \text{ м}^2, \rho_c = 2.5 \cdot 10^6 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К}), \lambda = 2 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}), \\ l_{hm} &= 4.37 \cdot 10^5 \text{ Дж}/\text{кг}, l_{hd} = 4.8 \cdot 10^5 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}), \rho_{hm}^0 = 910 \text{ кг}/\text{м}^3, \rho_{hd}^0 = 1117 \text{ кг}/\text{м}^3, \\ G_m &= 0.13, G_d = 0.29, R_{gm} = 520 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}), R_{gd} = 189 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}), \\ c_{gm} &= 1560 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}), c_{gd} = 731 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}), \mu_{gm} = 1.12 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}, \\ \mu_{gd} &= 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}, D_g = 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}, D = 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}. \end{aligned}$$

На рис. 1 кривыми 1, 2, 3 и 4 представлены распределения общего и парциальных давлений для диоксида углерода и метана ( $a, b, c$ ), температуры ( $d$ ), гидратонасыщенностей  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  ( $e, f$ ) по координате в моменты времени 5, 25, 300 и 1900 с соответственно. Точечная кривая соответствует равновесной температуре при текущем давлении системы.

Видно, что вследствие инъекции  $\text{CO}_2$  парциальное давление диоксида углерода в пласте возрастает и начинается процесс замещения метана двуокисью углерода в газогидрате. Фронт вытеснения свободного метана диоксидом углерода доходит до правой границы пласта за время около 25 с. В остальное продолжительное время вытесняется метан, полученный в результате его замещения диоксидом углерода из состава газогидрата. Процесс газозамещения в составе гидрата сопровождается повышением температуры (приблизительно на 1 К).

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

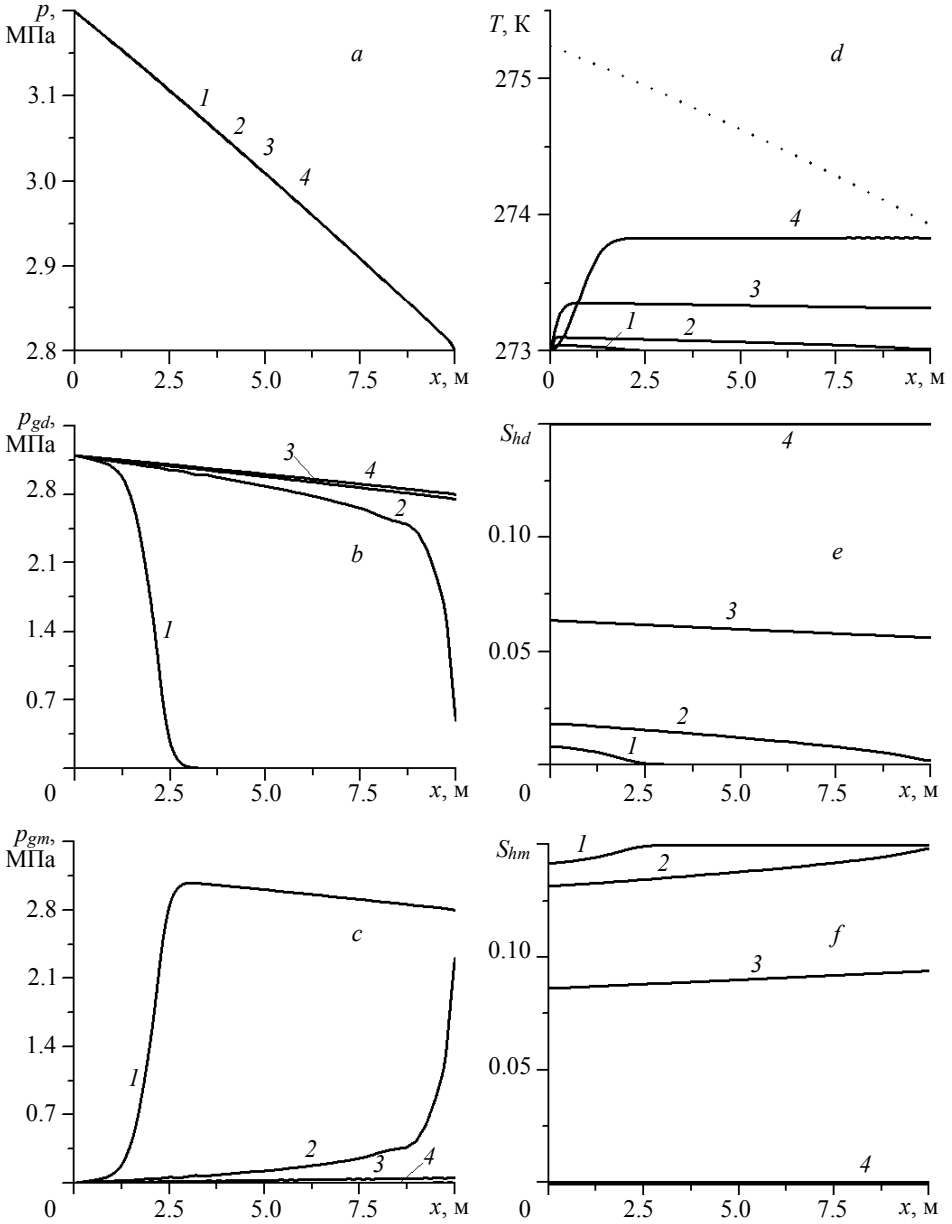
$$q_{gde} = \rho_{gde}^0 m S_g v_{ge}, \quad q_{gd} = \rho_{gd}^0 m S_g v_g, \quad q_{gm} = \rho_{gm}^0 m S_g v_g.$$

Здесь  $q_{gde}$  – расход закачиваемого углекислого газа;  $q_{gd}$ ,  $q_{gm}$  – расходы диоксида углерода и метана на выходе.

Тогда общие массы закаченного и добытого диоксида углерода и метана, отнесенные на единицу площади поперечного сечения пласта, равны

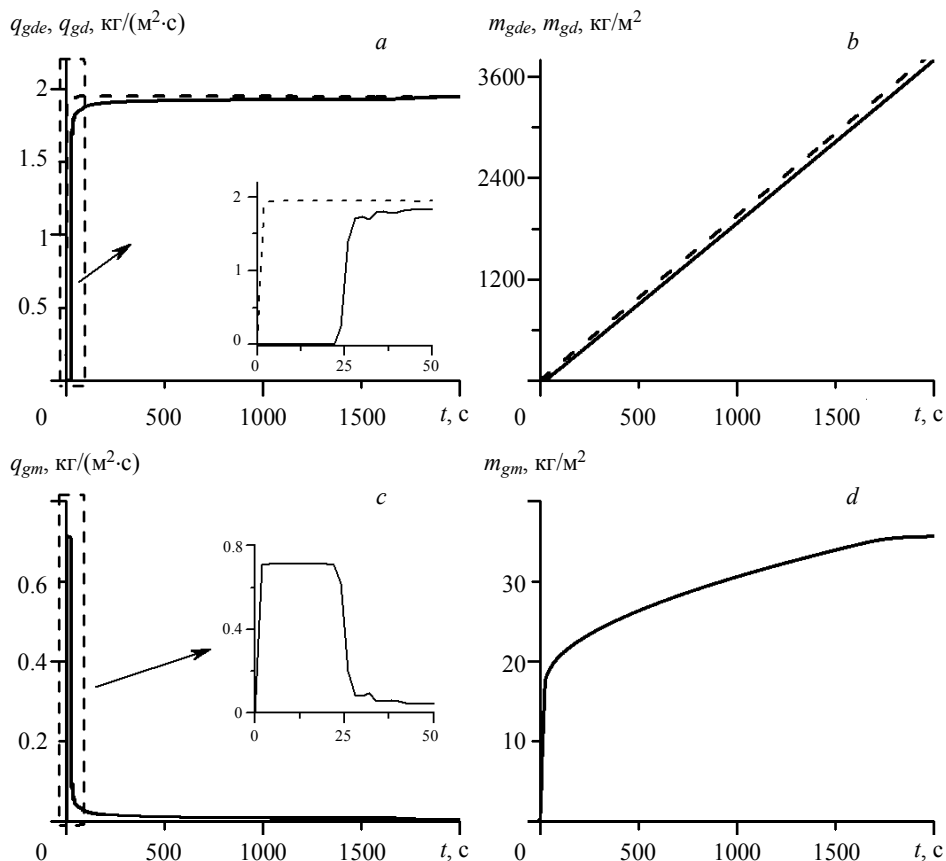
$$m_{gde} = \int_0^t q_{gde} dt, \quad m_{gd} = \int_0^t q_{gd} dt, \quad m_{gm} = \int_0^t q_{gm} dt.$$

На рис. 2 приведены зависимости массовых расходов и массы закачиваемого и выходящего диоксида углерода ( $a, b$ ) и добываемого метана ( $c, d$ ) от времени. Здесь штриховая линия обозначает расход и массу инжестируемого углекислого газа.



**Рис. 1.** Эволюция полей общего давления  $p$  (a), парциальных давлений диоксида углерода  $p_{gd}$  (b) и метана  $p_{gm}$  (c), температуры  $T$  (d) и насыщенностей гидратов диоксида углерода  $S_{hd}$  (e) и метана  $S_{hm}$  (f)

**Fig. 1.** Evolution of the (a) total pressure fields  $p$ , (b, c) partial pressure of carbon dioxide  $p_{gd}$  and methane  $p_{gm}$ , respectively, (d) temperature  $T$ , and (e, f) saturation of the carbon dioxide hydrates  $S_{hd}$  and methane  $S_{hm}$ , respectively



**Рис. 2.** Динамика массовых расходов и массы закачиваемого и выходящего углекислого газа (a, b) и извлекаемого метана (c, d)

**Fig. 2.** Dynamics of the mass flow and mass of: (a, b) injected and discharged carbon dioxide and (c, d) recoverable methane

Видно, что на начальном этапе вытесняется свободный метан, затем происходит скачок расходов, часть диоксида углерода поглощается, и часть метана выделяется вследствие начала процесса газозамещения. Следующий этап характеризуется вытеснением метана, полученного в результате процесса замещения метана из состава гидрата углекислым газом. После полного извлечения метана из пласта расходы диоксида углерода на входе и выходе совпадают. В результате процесса извлекается около 35 кг/м<sup>2</sup> метана и консервируется около 105 кг/м<sup>2</sup> углекислого газа.

### Заключение

Проведено численное исследование процесса замещения метана диоксидом углерода в газогидрате при закачке углекислого газа в пористый пласт, изначально насыщенный метаном и его гидратом, с учетом диффузионной кинетики. Первый этап процесса характеризуется вытеснением свободного метана из пласта и началом процесса газозамещения в составе гидрата. На втором этапе процесса из



пласта извлекается метан, полученный в результате замещения метана диоксидом углерода в составе гидрата. Процесс сопровождается повышением температуры за счет эффектов от образования гидрата диоксида углерода и разложения гидрата метана. В результате процесса закачки углекислого газа в газогидратный пласт происходит полный переход гидрата метана в гидрат диоксида углерода и полное извлечение метана из пласта.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Макогон Ю.Ф.* Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.
2. *Истомин В.А., Якушев В.С.* Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.
3. *Shagapov V.Sh., Musakaev N.G., Khasanov M.K.* Formation of gas hydrates in a porous medium during an injection of cold gas // *Int. J. Heat and Mass Transfer.* 2015. V. 84. P. 1030. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.01.105.
4. *Шагапов В.Ш., Хасанов М.К., Гималтдинов И.К., Столповский М.В.* Численное моделирование образования газогидрата в пористом пласте конечной протяженности при продукке его газом // *Прикладная математика и техническая физика.* 2011. Т. 52. № 4. С. 116.
5. *Рафикова Г.Р.* Образование газогидрата в замкнутом объеме, заполненном водонасыщенной пористой средой // *Вестник Кемеровского государственного университета.* 2015. Вып. 2(62). Т. 2. С. 122.
6. *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.
7. *Шагапов В.Ш., Хасанов М.К., Гималтдинов И.К., Столповский М.В.* Особенности разложения газовых гидратов в пористых средах при нагнетании теплого газа // *Теплофизика и аэромеханика.* 2013. Т. 20. № 3. С. 347.
8. *Шагапов В.Ш., Насырова Л.А.* О нагреве пористой среды, частично заполненной газогидратом, в условиях непроницаемых границ // *Теплофизика высоких температур.* 1999. Т. 37. № 5. С. 784.
9. *McGrail B.P., Zhu T., Hunter R.B., White M.D., Patil S.L., Kulkarni A.S.* A New method for enhanced production of gas hydrates with CO<sub>2</sub> // *AAPG Hedberg Conference «Gas hydrates: energy resource potential and associated geologic hazards».* Vancouver, Canada, 2004.
10. *Espinoza D.N., Santamarina J.C.* P-wave monitoring of hydrate-bearing sand during CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> replacement // *Int. J. Greenhouse Gas Control.* 2011. V. 5. P. 1032. DOI: 10.1016/j.ijggc.2011.02.006.
11. *Jung J.W., Nicolas Espinoza D. and Carlos Santamarina J.* Properties and phenomena relevant to CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> replacement in hydrate-bearing sediments // *J. Geophysical Research.* 2012. V. 115. B10102. DOI: 10.1029/2009JB000812.
12. *Макогон Ю.Ф.* Газогидраты. История изучения и перспективы освоения // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана.* 2010. № 2. С. 5.
13. *Rehder G., Brewer P.W., Peltzer E.T., Friederich G.* Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean // *Geophysical Research Letters.* 2002. No. 29. P. 21. DOI: 10.1029/2001GL013966.
14. *MgGinnis D.F., Greinert J., Artemov Y., Beaubien S.E., Wuest A.* Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? // *J. Geophysical Research.* 2006. V. 111. P. 382. DOI: 10.1029/2005JC003183.

Shagapov V. Sh., Khasanov M. K., Rafikova G. R. DISPLACEMENT OF METHANE FROM A GAS HYDRATE RESERVOIR IN THE PROCESS OF CARBON DIOXIDE INJECTION. *Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 6(44). pp. 104–114

DOI 10.17223/19988621/44/9

In this paper, a numerical simulation of the process of methane displacement from a gas hydrate reservoir during the injection of carbon dioxide followed by methane substitution by carbon dioxide in the composition of the hydrate was performed. The process of gas replacement was assumed to occur in a stable field of methane hydrates and carbon dioxide with CO<sub>2</sub> in a gaseous state. The intensity of carbon dioxide hydrate formation was determined by diffusion of carbon dioxide across the hydrate layer formed between a stream of the gas mixture and the methane hydrate in the porous channels.

The general pressure of the system, the partial pressures of the carbon dioxide and methane, the saturations of hydrates of carbon dioxide and methane, and the temperature as functions of time were obtained. In the initial stage of the process, free methane was forced out, and subsequently the methane received after the gas replacement process was extracted. This resulted in a complete transition of methane hydrate into carbon dioxide hydrate and a complete extraction of methane from the porous reservoir.

Keywords: gas hydrate reservoir, substitution of methane with carbon dioxide in the hydrate composition, diffusion, formation of gas hydrate.

*SHAGAPOV Vladislav Shaykhlulagzamovich* (Academician of Academy of Sciences of RB, Doctor of Physics and Mathematics, BirsK Branch of Bashkir State University, BirsK, Russian Federation; Researcher Institute of Mechanics and Engineering, Kazan, Russian Federation; Researcher Institute of Mechanics, Kazan, Russian Federation).  
E-mail: Shagapov@rambler.ru

*KHASANOV Marat Kamilovich* (Candidate of Physics and Mathematics, Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Sterlitamak, Russian Federation).  
E-mail: hasanovmk@mail.ru

*RAFIKOVA Guzal Rinatovna* (BirsK Branch of Bashkir State University, BirsK, Russian Federation).  
E-mail: rafikova\_guzal@mail.ru

#### REFERENCES

1. Makogon Yu.F. (1974) *Gidraty prirodnykh gazov* [Hydrates of natural gases]. Moscow: Nedra.
2. Istomin V.A., Yakushev V.S. (1992) *Gazovye gidraty v prirodnykh usloviyakh* [Gas hydrates in the natural environment]. Moscow: Nedra.
3. Shagapov V.Sh., Musakaev N.G., Khasanov M.K. (2015) Formation of gas hydrates in a porous medium during an injection of cold gas. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 84. p. 1030. DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.01.105.
4. Shagapov V.Sh., Khasanov M.K., Stolpovskii M.V., Gimaltdinov I.K. (2011) Numerical modeling of formation of a gas hydrate in a finite-length porous bed purged by a gas. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. 52(4). p. 599. DOI 10.1134/S0021894411040134.
5. Rafikova G.R. (2015) Obrazovanie gazogidrata v zamknutom ob'eme, zapolnennom vodonasyshchennoy poristoy sredoy [Formation of gas hydrate in a closed volume filled with porous water-saturated media]. *Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta – Bulletin of Kemerovo State University*. 2(62). p. 122.
6. Vasil'ev V.I., Popov V.V., Tsyppin G.G. (2006) Chislennoe issledovanie razlozheniya gazovykh gidratov, sosushchestvuyushchikh s gazom v prirodnykh plastakh [Numerical study

- of the decomposition of gas hydrates coexisting with a gas in natural reservoirs]. *Izv. Ross. Akad. Nauk. Mekhanika zhidkosti i gaza – Fluid Dynamics*. 4. pp. 127.
7. Shagapov V.Sh., Khasanov M.K., Gimaltdinov I.K., Stolpovsky M.V. (2013) The features of gas hydrate dissociation in porous media at warm gas injection. *Thermophysics and Aeromechanics*. 20(3). p. 339. DOI 10.1134/S0869864313030104.
  8. Shagapov V.Sh., Nasyrova L.A. (1999) O nagreve poristoy sredy, chastichno zapolnennoy gazogidratom, v usloviyakh neproniatsaemykh granits [The heating of porous medium partly filled with gas hydrate in the presence of impermeable boundaries]. *Teplofizika vysokikh temperatur – High Temperature*. 37(5). p. 784.
  9. McGrail B.P., Zhu T., Hunter R.B., White M.D., Patil S.L., Kulkarni A.S. (2004) A new method for enhanced production of gas hydrates with CO<sub>2</sub>. AAPG Hedberg Conference «Gas hydrates: energy resource potential and associated geologic hazards». Vancouver.
  10. Espinoza D.N., Santamarina J.C. (2011) P-wave monitoring of hydrate-bearing sand during CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> replacement. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 5. p. 1032. DOI 10.1016/j.ijggc.2011.02.006.
  11. Jung J.W., Nicolas Espinoza D., Carlos Santamarina J. (2010) Properties and phenomena relevant to CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> replacement in hydrate-bearing sediments. *Journal of Geophysical Research*. 115. B10102. DOI 10.1029/2009JB000812.
  12. Makogon Yu.F. (2010) Gazogidraty. Istoriya izucheniya i perspektivy osvoeniya [Gas hydrates. The history of exploration and development prospects]. *Geologiya i poleznye iskopaemye Mirovogo okeana*. 2. p. 5.
  13. Rehder G, Brewer P.W., Peltzer E.T., Friederich G. (2002) Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean. *Geophysical Research Letters*. 29. p. 21. DOI 10.1029/2001GL013966.
  14. McGinnis D.F., Greinert J., Artemov Y., Beaubien S. E., Wuest A. (2006) Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? *Journal of Geophysical Research*. 111. p. 382. DOI 10.1029/2005JC003183.