УДК 532.546:536.421

# МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИНЖЕКЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ГАЗОГИДРАТНЫЙ ПЛАСТ

## © 2021 г. М. К. Хасанов<sup>а, \*</sup>, М. В. Столповский<sup>b</sup>

<sup>а</sup>Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, Стерлитамак, Россия <sup>b</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

> \*e-mail: hasanovmk@mail.ru Поступила в редакцию 19.10.2020 г. После доработки 08.02.2021 г. Принята к публикации 08.02.2021 г.

Представлена математическая модель инжекции "теплого" углекислого газа в пористый пласт, изначально насыщенный метаном и его гидратом с отрицательной (ниже температуры плавления льда) температурой. Рассматривается схема с формированием в пласте трех областей: ближней, содержащей углекислый газ и его газогидрат, промежуточной области, содержащей метан и лед и дальней, насышенной метаном и его гидратом. На основе представленной системы уравнений. включающей в себя уравнения неразрывности, притока тепла и закон Дарси, исследовано влияние исходного давления и проницаемости пласта на режимы образования гидрата углекислого газа. На основе полученных автомодельных решений установлено, что образование гидрата  $CO_2$  в зависимости от исходного давления системы или проницаемости пласта может происходить в качественно различных режимах. Режим, соответствующий разложению гидрата CH<sub>4</sub> на лед и метан и образованию гидрата СО<sub>2</sub> изо льда и углекислого газа, характерен для низких значений исходного давления. Для низких значений проницаемости пласта образование гидрата CO<sub>2</sub> происходит в режиме с формированием дополнительной (четвертой) области насыщенной метаном и водой из воды и углекислого газа. Кроме того, возможен режим, когда гидрат метана разлагается на воду и газ и образование гидрата углекислого газа происходит из СО<sub>2</sub> и воды с формированием трех областей. Для высоких значений проницаемости и начального давления пласта образование гидрата углекислого газа происходит в режиме замещения, что соответствует непосредственному переходу гидрата метана в гидрат диоксида углерода.

*Ключевые слова:* газовый гидрат, метан, углекислый газ, фазовый переход, проницаемость, начальное давление

DOI: 10.31857/S0040357121030088

## введение

В настоящее время уменьшение выбросов углекислого газа в атмосферу в рамках противодействия глобальному потеплению является одной из приоритетных задач экологии. Одним из методов решения данной проблемы рассматриваются так называемые технологии улавливания и захоронения углекислого газа в подземных резервуарах [1-3], например, в природных скоплениях газогидратов. При этом наряду с секвестрацией углекислого газа его закачка в такие газогидратные месторождения позволяет добывать из них природный газ. Такая возможность обусловлена тем, что гидрат углекислого газа термодинамически более стабилен, чем гидрат метана [4].

Некоторые особенности образования газогидратов углекислого газа экспериментально исследованы, например, в работах [5–7]. Исследования, посвященные подземному захоронению углекислого газа в газогидратном состоянии, рассмотрены, в частности, в работах [8-15]. В них представлены результаты экспериментального исследования процессов образования газогидрата углекислого газа в поровом пространстве пород при положительных и отрицательных температурах. Также в некоторых из этих работ с использованием, в основном, геотермических данных построены серии карт, характеризующих параметры криолитозоны и сопровождающих ее зон стабильности гидратов углекислого газа. Также показано, что захоронение углекислого газа в газогидратном состоянии в мерзлотных разрезах возможно, причем закачку газа целесообразно производить в коллекторы, расположенные глубже соответствующей зоны стабильности. В этом случае экраном для углекислого газа будут служить глинистые слои, зона стабильности гидратов углекислого газа, и, наконец, слой мерзлых



Рис. 1. Схема расположения зон в пласте.

пород. Следует отметить, что в этих и других аналогичных экспериментальных работах исследования проводились в образцах малых размеров. где основным механизмом, лимитирующим скорость образования газогидрата СО2, является кинетика процесса. Поэтому в этих исследованиях процесс восстановления метана из газогидрата вследствие малых размеров образцов лимитируется кинетикой процесса замещения. Однако в случае реальных протяженных природных пластов интенсивность восстановления метана в большей мере определяется тепломассопереносом в пористом пласте, а не кинетикой процесса замещения. Это обстоятельство не позволяет сопоставить результаты математического моделирования процессов замещения газогидратов в протяженных природных пластах с имеющимися на сегодняшний день экспериментальными данными. Поэтому на данный момент обоснованность результатов математического моделирования указанных процессов следует, прежде всего, из корректности физической и математической постановок задач, а также применения общепринятых методов и фундаментальных уравнений механики многофазных сред.

Результаты математического моделирования подземного захоронения углекислого газа в газогидратном состоянии, представлены, в частности, в работах [16, 17]. В них получены приближенные аналитические решения линеаризованных уравнений пьезопроводности и температуропроводности, для упрощенной постановки задачи о закачке углекислого газа в пористый пласт, частично насыщенный водой, сопровождающейся фронтальным образованием газогидрата углекислого газа. Результаты численного исследования процессов тепломассопереноса, возникающих при подземном захоронении углекислого газа в газогидратном состоянии при положительных (выше температуры плавления льда) температурах, представлены в работах [18, 19].

В настоящей работе теоретически исследуется процесс инжекции углекислого газа в пористый пласт, изначально насыщенный метаном и его гидратом при отрицательной (ниже температуры плавления льда) температуре. Новизна представленной работы заключается в исследовании особенностей протекания процесса разложения га-

зогидрата СН<sub>4</sub> на лед и газ и последующего образования газогидрата СО2 из углекислого газа и льда. В этом случае математическая модель должна учитывать, что в пласте образуются две границы фазовых переходов, в которых участвует лед. Эти границы фазовых переходов разделяют пласт на три характерные области, а промежуточная область содержит метан и лед. Следует отметить, что такая постановка задачи, в отличие от работ [18, 19] позволяет распространить результаты исследования на случай разработки газогидратных месторождений, расположенных в районах распространения многолетней мерзлоты. При этом представленная в работе модель позволяет исследовать возможность плавления льда вследствие закачки "теплого" диоксида углерода и выделения скрытой теплоты образования газогидрата углекислого газа.

#### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим полубесконечный пористый пласт (занимающий полупространство x > 0), насыщенный в начальный момент времени метаном и его гидратом с исходной гидратонасыщенностью v. Через границу x = 0 (левую границу пласта) начинает закачиваться углекислый газ. Начальные давление  $p_0$  и температура  $T_0$  пласта соответствуют условиям стабильного существования газогидрата метана, а исходная температура системы лежит ниже температуры плавления льда. Давление  $p_e$  и температура Т<sub>е</sub> инжектируемого углекислого газа соответствует условиям существования гидрата  $CO_2$ ; при этом температура  $T_e$  лежит выше температуры плавления льда и выше равновесной температуры разложения газогидрата метана, соответствующей начальному давлению пласта.

При инжекции углекислого газа в пласте образуются три характерные области и две подвижные границы фазовых переходов, разделяющие эти области (рис. 1).

Уравнение сохранения массы с учетом принятых допущений, можно представить в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_i \phi S_i) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_i \phi S_i \upsilon_i) = -\phi G_i \rho_{\rm hi} \frac{\partial S_{\rm hi}}{\partial t}.$$
 (1)

Здесь  $\phi$  – пористость; *t* – время;  $\rho_i$ ,  $\upsilon_i$ ,  $S_i$ , – соответственно истинная плотность, скорость, насыщенность пор *i*-й фазы;  $\rho_{\rm hi}$  и  $S_{\rm hi}$  – соответственно плотность и насыщенность пор гидратом. Здесь и далее нижние индексы *i* = с, тотносятся соответственно к параметрам углекислого газа и метана. Газогидраты диоксида углерода и метана являются двухкомпонентными системами с массовыми концентрациями углекислого газа и метана соответственно  $G_c$  и  $G_m$ .

Закон сохранения энергии для каждой из областей представим в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho CT) + \rho_i C_i \phi S_i \upsilon_i \frac{\partial T}{\partial x} =$$

$$= \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \phi \rho_{\rm hi} L_{\rm hi} \frac{\partial S_{\rm hi}}{\partial t},$$
(2)

где T – температура;  $C_i$  и  $L_{\rm hi}$  – соответственно удельная массовая теплоемкость и удельная теплота образования газогидратов углекислого газа (i = c) и метана (i = m);  $\rho C$  и  $\lambda$  – удельная объемная теплоемкость и коэффициент теплопроводности системы. Так как основной вклад в значения  $\rho C$  и  $\lambda$  вносят соответствующие параметры скелета пористой среды, то будем считать их постоянными величинами.

В качестве закона фильтрации примем закон Дарси:

$$\phi S_i \upsilon_i = -\frac{k_i}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x},\tag{3}$$

где  $k_i$  и  $\mu_i$  – соответственно проницаемость и динамическая вязкость углекислого газа (i = c) и метана (i = m).

Зависимость коэффициента фазовой проницаемости для газа  $k_i$  от газонасыщенности  $S_i$  и абсолютной проницаемости  $k_0$  представим в виде [21]

$$k_i = k_0 S_i^3$$
 (*i* = c, m).

Уравнение состояния для газовой фазы представим в виде

$$\rho_i = p/R_{\rm gi}T,$$

где  $R_{gi}$  — газовая постоянная.

Условия баланса массы углекислого газа и метана на границе образование газогидрата CO<sub>2</sub> из углекислого газа и льда, разделяющей между собой первую (ближнюю) и вторую (промежуточную) области имеют следующий вид:

$$\begin{split} \phi \rho_{\rm c} S_{\rm c} \left( \upsilon_{\rm c} - x_{\rm (n)}^{\bullet} \right) &= \phi \rho_{\rm hc} S_{\rm hc} G_{\rm c} x_{\rm (n)}^{\bullet}, \\ \phi \rho_{\rm m} S_{\rm m} \left( \upsilon_{\rm m} - x_{\rm (n)}^{\bullet} \right) &= 0, \end{split}$$

где  $x_{(n)}$  — скорость движения ближней границы фазовых переходов. Здесь и далее нижний индекс n относится к параметрам на границе между первой и второй областями. Применив к данной системе закон Дарси (3), условия баланса массы и тепла на границе между первой и второй областями можно представить следующим образом:

$$-\frac{k_{\rm c}}{\mu_{\rm c}}\frac{\partial p_{\rm (l)}}{\partial x} = \phi \left(\frac{\rho_{\rm hc}}{\rho_{\rm c}}S_{\rm hc}G_{\rm c} + S_{\rm c}\right) \mathbf{x}_{\rm (n)},$$
$$-\frac{k_{\rm m(2)}}{\mu_{\rm m}}\frac{\partial p_{\rm (2)}}{\partial x} = \phi S_{\rm m(2)} \mathbf{x}_{\rm (n)},$$
(4)

$$\begin{split} \phi S_{\rm hc} \rho_{\rm hc} (1 - G_{\rm c}) \, x_{\rm (n)} &= \phi S_{\rm ice(2)} \rho_{\rm ice} \, x_{\rm (n)}, \\ \lambda \frac{\partial T_{\rm (1)}}{\partial x} - \lambda \frac{\partial T_{\rm (2)}}{\partial x} &= \phi \rho_{\rm hc} L_{\rm hc} S_{\rm hc} \, x_{\rm (n)}^{\bullet}. \end{split}$$

Здесь  $p_{(j)}$  и  $T_{(j)}$  – давление и температура в первой (j = 1) и второй (j = 2) областях,  $\rho_{ice}$  и  $S_{ice}$  – плотность и насыщенность льда. Температура и давление на этой границе полагаются непрерывными.

Аналогично условия баланса массы и энергии на границе между второй и третьей (дальней) областями, на которой происходит разложение гидрата метана на газ и лед имеют вид

$$\frac{k_{m(2)}}{\mu_{m}} \frac{\partial p_{(2)}}{\partial x} - \frac{k_{m(3)}}{\mu_{m}} \frac{\partial p_{(3)}}{\partial x} =$$

$$= \phi \left( \frac{\rho_{hm}}{\rho_{m(d)}} v G_{m} + S_{m(3)} - S_{m(2)} \right) \mathbf{x}_{(d)}^{\bullet},$$

$$\phi S_{ice(2)} \rho_{ice} x_{(d)}^{\bullet} = \phi v \rho_{hm} (1 - G_{m}) x_{(d)},$$

$$\lambda \frac{\partial T_{(3)}}{\partial x} - \lambda \frac{\partial T_{(2)}}{\partial x} = \phi \rho_{hm} L_{hm} v x_{(d)}^{\bullet}.$$
(5)

Здесь  $\rho_{m(j)}$ ,  $S_{m(j)}$ ,  $p_{(j)}$  и  $T_{(j)}$  – плотность, насыщенность, давление и температура метана во второй

(j = 2) и третьей областях (j = 3),  $x_{(d)}$  – скорость движения дальней границы фазовых переходов. Температура и давление на этой границе полагаются непрерывными и связанными условиями фазового равновесия [20]:

$$T_{\rm (d)} = T_{s0} + T_* \ln \left( p_{\rm (d)} / p_{s0} \right)$$

Здесь  $T_{s0}$  — равновесная температура, соответствующая давлению  $p_{s0}$ ;  $T_*$  — эмпирический параметр, зависящий от газа-гидратообразователя.

Из системы (5) для величины льдонасыщенности во второй области имеем

$$S_{\rm ice(2)} = \nu \rho_{\rm hm} (1 - G_{\rm m}) / \rho_{\rm ice}$$

Аналогично, из (4) для величины гидратонасыщенности первой области имеем

$$S_{\rm hc} = \rho_{\rm hm} (1 - G_{\rm m}) \nu / \rho_{\rm hc} (1 - G_{\rm c}).$$

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021

Применив к (1) и (2) закон Дарси (3) с учетом того, что перепады температуры  $\Delta T$  достаточно малы ( $\Delta T \ll T_0$ ), уравнения пьезопроводности и температуропроводности можно представить в виде

$$\frac{\partial p_{(j)}^{2}}{\partial t} = \aleph_{(j)}^{(p)} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial p_{(j)}^{2}}{\partial x} \right),$$

$$\frac{\partial T_{(j)}}{\partial t} = \aleph^{(T)} \operatorname{Pe}_{(j)} \frac{\partial p_{(j)}^{2}}{\partial x} \frac{\partial T_{(j)}}{\partial x} + \aleph^{(T)} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial T_{(j)}}{\partial x} \right),$$
(6)

где  $\mathbf{x}_{(1)}^{(p)} = \frac{k_{c} p_{(1)}}{\mu_{c} \phi (1 - S_{hc})}, \quad \mathbf{x}_{(2)}^{(p)} = \frac{k_{m(2)} p_{(2)}}{\mu_{m} \phi S_{m(2)}}, \quad \mathbf{x}_{(3)}^{(p)} =$ 

$$= \frac{k_{m(3)}p_{(3)}}{\mu_{m}\phi(1-\nu)}, Pe(1) = \frac{\rho_{c}C_{c}}{2\lambda}\frac{k_{c}}{\mu_{c}p_{(1)}}, Pe_{(2)} = \frac{\rho_{m(2)}C_{m}}{2\lambda} \times \frac{k_{m(2)}}{\mu_{m}p_{(2)}}, Pe_{(3)} = \frac{\rho_{m(3)}C_{m}}{2\lambda}\frac{k_{m(3)}}{\mu_{m}p_{(3)}}, \aleph^{(T)} = \frac{\lambda}{\rho c}, k_{c} = k_{0}S_{c}^{3}, k_{m(j)} = k_{0}S_{m(j)}^{3}.$$

Здесь и далее нижние индексы в скобках j = 1, 2, 3 относятся соответственно к параметрам первой, второй и третьей областей.

Начальные условия и условия на левой границе пласта имеют следующий вид:

$$t = 0: S_{hm} = v, \quad T = T_0, \quad p = p_0 \quad (x \ge 0),$$
  
$$x = 0: \quad T = T_w, \quad p = p_w \quad (t > 0).$$

### АВТОМОДЕЛЬНОЕ РЕШЕНИЕ

Введем автомодельную переменную:  $\xi = x/\sqrt{\mathbf{x}^{(T)}t}$ . В этом случае уравнения пьезопроводности и температуропроводности (6) через автомодельную переменную можно представить в виде

$$-\xi \frac{dp_{(j)}^{2}}{d\xi} = 2 \frac{\aleph_{(j)}^{(p)}}{\aleph^{(T)}} \frac{d}{d\xi} \left( \frac{dp_{(j)}^{2}}{d\xi} \right),$$

$$-\xi \frac{dT_{(j)}}{d\xi} = 2 \operatorname{Pe}_{(j)} \frac{dp_{(j)}^{2}}{d\xi} \frac{dT_{(j)}}{d\xi} + 2 \frac{d}{d\xi} \left( \frac{dT_{(j)}}{d\xi} \right).$$
(7)

Интегрирование уравнений (7) позволяет получить аналитические решения для распределения температуры и давления в каждой из областей:

$$p_{(1)}^{2} = p_{(n)}^{2} + \frac{\left(p_{e}^{2} - p_{(n)}^{2}\right)J_{p_{(1)}}\left(\xi,\xi_{(n)}\right)}{J_{p_{(1)}}\left(0,\xi_{(n)}\right)},$$

$$T_{(1)} = T_{(n)} + \frac{\left(T_{e} - T_{(n)}\right)J_{T_{(1)}}\left(\xi,\xi_{(n)}\right)}{J_{T_{(1)}}\left(0,\xi_{(n)}\right)},$$
(8)

$$p_{(2)}^{2} = p_{(d)}^{2} + \frac{\left(p_{(n)}^{2} - p_{(d)}^{2}\right)J_{p_{(2)}}\left(\xi,\xi_{(d)}\right)}{J_{p_{(2)}}\left(\xi_{(n)},\xi_{(d)}\right)},$$

$$T_{(2)} = T_{(d)} + \frac{\left(T_{(n)} - T_{d}\right)J_{T_{(2)}}\left(\xi,\xi_{(d)}\right)}{J_{T_{(2)}}\left(\xi_{(n)},\xi_{(d)}\right)},$$
(9)

$$p_{(3)}^{2} = p_{0}^{2} + \frac{\left(p_{(d)}^{2} - p_{0}^{2}\right)J_{p_{(3)}}(\xi,\infty)}{J_{p_{(3)}}(\xi_{(d)},\infty)},$$

$$T_{(3)} = T_{0} + \frac{\left(T_{(d)} - T_{0}\right)J_{T_{(3)}}(\xi,\infty)}{J_{T_{(3)}}(\xi_{(d)},\infty)}.$$
(10)

Здесь 
$$J_{p_{(i)}}(a,b) = \int_{a}^{b} \exp\left(-\frac{\xi^{2}}{4\eta_{(i)}}\right) d\xi, \quad J_{T_{(i)}}(a,b) =$$
  
=  $\int_{a}^{b} \exp\left(-\frac{\xi^{2}}{4} - \operatorname{Pe}_{(i)}p_{(i)}^{2}\right) d\xi, \quad \eta_{(i)} = \aleph_{(i)}^{(p)} / \aleph^{(T)} \quad (i = 1, 2, 3).$ 

На основе условий (3) и (4) с учетом полученных решений (8), (9) и (10) получим уравнения для определения координат границ фазовых переходов  $\xi_{(n)}, \xi_{(d)}$ , а также значений параметров  $p_{(n)}, T_{(n)}, p_{(d)}$  и  $T_{(d)}$  на них:

$$\frac{\left(p_e^2 - p_{(n)}^2\right) \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\eta_{(1)}}\right)}{J_{p_{(1)}}\left(0,\xi_{(n)}\right)} = A_{(1)}p_{(n)}\xi_{(n)},$$
 (11)

$$\frac{\left(p_{(n)}^2 - p_{(d)}^2\right) \exp\left(-\frac{\xi_{(n)}^2}{4\eta_{(2)}}\right)}{J_{p_{(2)}}\left(\xi_{(n)}, \xi_{(d)}\right)} = A_{(2)}p_{(n)}\xi_{(n)}, \qquad (12)$$

$$k_{m(3)} \frac{\left(p_{(d)}^2 - p_0^2\right) \exp\left(-\frac{\xi_{(d)}^2}{4\eta_{(2)}}\right)}{J_{p_{(3)}}(\xi_{(d)},\infty)} - k_{m(2)} \times$$
(13)

$$\times \frac{\left(p_{(n)}^2 - p_{(d)}^2\right) \exp\left(-\frac{\xi_{(d)}^2}{4\eta_{(2)}}\right)}{J_{p_{(2)}}(\xi_{(n)},\xi_{(d)})} = A_{(3)}p_{(d)}\xi_{(d)},$$

$$\frac{\left(T_{(n)} - T_{e}\right) \exp\left(-\frac{\xi_{(n)}^{2}}{4} - \operatorname{Pe}_{(1)}p_{(n)}^{2}\right)}{J_{T_{(1)}}\left(0,\xi_{(n)}\right)} - \frac{\left(T_{0} - T_{(n)}\right) \exp\left(-\frac{\xi_{(n)}^{2}}{4} - \operatorname{Pe}_{(2)}p_{(n)}^{2}\right)}{J_{T_{(2)}}\left(\xi_{(n)},\xi_{(d)}\right)} = B_{(1)}\xi_{(n)},$$
(14)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 55 № 4 2021

(15)

$$T_{(d)} = T_{s0} + T_* \ln(p_{(d)}/p_{s0}), \qquad (16)$$

где 
$$B_{(1)} = \frac{\phi \rho_{hc} L_{hc} S_{hc}}{2 \rho C}, \quad B_{(2)} = \frac{\phi \rho_{hm} L_{hm} v}{2 \rho C}, \quad A_{(1)} =$$

$$= \frac{\phi \mu_c \mathbf{X}^{(T)}}{k_c} \left( \frac{\rho_{\rm hc} G_c S_{\rm hc}}{\rho_{\rm 0c}} + 1 - S_{\rm hc} \right), \quad A_{(2)} = \frac{\phi \mu_{\rm m} \mathbf{X}^{(T)}}{k_{\rm m(2)}} \quad \times$$

$$\times (1 - \nu \rho_{\rm hm} (1 - G_{\rm m}) / \rho_{\rm ice}), \ A_{(3)} = \phi \mu_{\rm m} \aleph^{(T)} \nu \left( \frac{\rho_{\rm hm} G_{\rm m}}{\rho_{\rm 0m}} + \frac{\rho_{\rm m} G_{\rm m}}{\rho_{\rm 0m}} \right)$$

 $+\frac{\rho_{\rm hm}(1-G_{\rm m})}{\rho_{\rm ice}}-1\Big).$ 

Решение системы уравнений (11)-(16) осуществляется итерационным методом. Вначале задается начальное приближение искомых величин на первой (ближней) границе фазовых переходов, на основе которых, путем решения квадратного уравнения (13) определяется значение  $p_{(d)}$  и, соответственно, из (16) — значение  $T_{(d)}$ . Решая методом половинного деления уравнение (15), определяем величину  $\xi_{(d)}$ . Далее, выразив из уравнения (12) величину  $p_{(n)}$  и подставив ее в уравнение (11), получаем трансцендентное уравнение с одной неизвестной  $\xi_{(n)}$ , решая которое определяем новое приближенное значение координаты первой границы  $\xi_{(n)}$ , а затем новое приближенное значение температуры  $T_{(n)}$  из (14). В результате циклического повторения описанной итерационной процедуры получаем последовательность приближенных значений, которая сходится к искомым значениям граничных параметров.

#### АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены зависимости координат и температур ближней и дальней границ фазовых переходов от исходного давления пласта *p*<sup>0</sup> при инжекции углекислого газа под давлением  $p_e = 3.2$  МПа и температурой  $T_e = 276$  К. Для остальных параметров, характеризующих систему, приняты следующие значения  $\phi = 0.1, \nu = 0.8$ ,  $T_0 = 270 \text{ K}, k_0 = 10^{-15} \text{ m}^2, G_c = 0.28, G_m = 0.13, \lambda = 0.13$ = 2 BT/(M K),  $\rho C$  = 2.5 × 10<sup>6</sup> Дж/(K κΓ),  $\rho_{hc}$  = = 1100 κг/м<sup>3</sup>,  $\rho_{\rm hm}$  = 900 κг/м<sup>3</sup>,  $\rho_{\rm ice}$  = 900 κг/м<sup>3</sup>,  $C_{\rm c}$  = 800 Дж/(К кг),  $C_{\rm m}$  = 1560 Дж/(К кг),  $R_{\rm gc}$  = = 189 Дж/(К кг),  $R_{\rm gm}$  = 520 Дж/(К кг),  $\mu_{\rm c}$  = 1.4 × × 10<sup>-5</sup> Па с,  $\mu_{\rm m} = 10^{-5}$  Па с,  $L_{\rm hc} = 1.5 \times 10^5$  Дж/кг,  $L_{\rm hm} = 1.6 \times 10^5$  Дж/кг,  $T_* = 10$  K,  $p_{s0} = 2.6$  МПа,  $T_{s0} = 273$  К. Из рис. 2 следует, что с увеличением величины p<sub>0</sub> скорости движения обеих границ фазовых переходов уменьшаются, а температура на них, наоборот, увеличивается. Это объясняется тем, что скорость ближней границы фазовых переходов, на которой происходит образование гидрата СО<sub>2</sub>, определяется интенсивностью подвода к ней углекислого газа зависящей, в свою очередь, от величины перепада давления в системе. Следовательно, с увеличением  $p_0$  перепад давления в системе уменьшается, что приводит к уменьшению как интенсивности образования гидрата СО<sub>2</sub>, так и скорости ближней границы фазового перехода. Данное обстоятельство приводит также и к уменьшению выделения скрытой теплоты при образовании гидрата СО<sub>2</sub>, что означает уменьшение потока тепла к дальней границе фазового перехода, на которой происходит разложение гидрата СН<sub>4</sub> на метан и лед. Вследствие этого, при увеличении исходного давления пласта, скорость дальней границы фазового перехода, на которой происходит разложение гидрата метана на газ и лед, также уменьшается.

Как было отмечено ранее, с увеличением исходного давления пласта уменьшается интенсивность образования гидрата углекислого газа, что приводит к уменьшению значения координат как ближней, так и дальней границ фазового перехода. Вследствие этого возрастает влияние на них более теплой левой границы, через которую закачивается углекислый газ. Этим объясняется, представленный на рис. 2 результат, что с ростом  $p_0$  температура на ближней границе фазового перехода увеличивается. Кроме того, температура дальней границы фазового перехода равна равновесной температуре разложения гидрата метана, зависящей от давления. Поэтому с увеличением исходного давления температура дальней границы фазового перехода также возрастает.

Из рис. 2 также следует, что при низких значениях исходного давления значения температуры как ближней, так и дальней границ фазовых переходов лежат в области отрицательных (по шкале Цельсия) температур. Это значит, что образование гидрата углекислого газа происходит согласно представленной в задаче модели. В этом случае в пласте имеются три области. В первой (ближней) области поры насыщены углекислым газом и его газогидратом, вторая (промежуточная) область насыщена метаном и льдом, а поры третьей (дальней) области насыщены метаном и его газогидратом. Соответственно образуются две подвижные границы фазовых переходов. На первой (ближней) границе фазовых переходов (разделяющей первую и вторую области) происходит образо-



**Рис. 2.** Зависимость координат и температур ближней (*1*) и дальней (*2*) границ фазовых переходов от начального давления.

вание газогидрата CO<sub>2</sub> из углекислого газа и льда. На второй (дальней) границе фазовых переходов (разделяющей вторую и третью) области) происходит разложение газогидрата CH<sub>4</sub> на лед и газ.

Увеличение исходного давления приводит к уменьшению значения координаты ближней границы фазового перехода и более существенному влиянию на ее температуру левой, более теплой, левой границы пласта, через которую закачивается углекислый газ. Поэтому с увеличением  $p_0$ , как следует из рис. 2, температура на ближней границе может быть выше, а температура на дальней ниже температуры плавления льда. Это означает, что в пласте будет формироваться четвертая область, насыщенная метаном и водой и, соответственно, третья граница фазовых переходов, на которой происходит плавление льда. В этом случае в первой (ближней) области поры будут насыщены углекислым газом и его газогидратом, вторая область насыщена метаном и водой, поры третьей области насыщены метаном и льдом, а четвертая (дальняя) область насыщена метаном и его газогидратом. На первой (ближней) границе фазовых переходов (разделяющей первую и вторую области) происходит образование газогидрата СО<sub>2</sub> из углекислого газа и воды. На второй границе фазовых переходов (разделяющей вторую и третью области) происходит плавление льда. На третьей границе фазовых переходов (разделяющей третью и четвертую области) происходит разложение газогидрата СН<sub>4</sub> на лед и метан.

Увеличение исходного давления пласта приводит к тому, что температура и на дальней границе фазовых переходов может становиться выше температуры плавления льда. В этом случае образование гидрата углекислого газа происходит с формированием трех областей и двух границ фазовых переходов. В первой области поры насыщены углекислым газом и его газогидратом, а поры дальней – метаном и его газогидратом. Промежуточная область, в отличие от постановки задачи, содержит не метан и лед, а метан и воду. При этом на ближней границе фазовых переходов (разделяющей первую и вторую области) происходит образование газогидрата СО2 из углекислого газа и воды, а на дальней границе фазовых переходов – разложение газогидрата CH<sub>4</sub> на газ и воду.

Из рис. 2 также следует, что с увеличением начального давления пласта координата дальней границы фазового перехода уменьшается значительно быстрее, чем ближней. Вследствие этого при достаточно высоких значениях  $p_0$ , может происходить слияние границ фазового перехода в плоский фронт (область бесконечно малой толщины). Это означает, что образование гидрата СО<sub>2</sub> происходит в режиме непосредственного замещения метана в газогидрате углекислым газом. В этом случае в пласте существуют две области и единственная граница фазового перехода. Поры ближней области содержат углекислый газ и его газогидрат, а поры дальней — метан и его газогидрат.

Таким образом, из анализа рис. 2 следует, что в зависимости от исходного давления системы возможны четыре режима образования гидрата  $CO_2$ . Первый режим, реализующийся при очень малых значениях  $p_0$ , характеризуется образованием гидрата  $CO_2$  согласно предложенной в работе постановке. В этом случае в пласте формируются три области, а промежуточная область содержит лед и метан (рис. 1). При увеличении исходного давления в пласте происходит формирование дополнительной четвертой области, содержащей метан и воду, а также дополнительной границы фазового перехода, на которой происходит процесс таяния льда. В этом случае образование гидрата углекислого газа происходит из СО2 и воды. При дальнейшем увеличении величины  $p_0$  в пласте формируются три области и две границы фазовых переходов. При этом ближняя область содержит СО<sub>2</sub> и его гидрат, а дальняя – CH<sub>4</sub> и его гидрат. Промежуточная область содержит метан и воду. В отличие от постановки рассматриваемой задачи в этом случае разложение гидрата метана происходит не на лед и газ, а на воду и газ. Для высоких значений  $p_0$  образование гидрата CO<sub>2</sub> происходит путем непосредственного замещения метана в газогидрате углекислым газом без формирования промежуточной области.

Зависимость координат и температур ближней и дальней границ фазовых переходов от исходного давления пласта  $p_0$  при инжекции углекислого газа под давлением  $p_e = 3.3$  МПа представлена также на рис. 3. Из рис. 3 можно выделить аналогичные рис. 2 закономерности в поведении границ фазовых переходов и температур на них, а также режимов образования гидрата углекислого газа. Однако на рис. 3 имеются отличия по сравнению с рис. 2, где нагнетание СО<sub>2</sub> рассматривается под давлением  $p_e = 3.2$  МПа. Во-первых, на рис. 3 по сравнению с рис. 2 переход температуры на ближней границе через точку плавления льда (273 К) происходит при более высоких значениях начального давления. Это объясняется тем, что ее положение лимитируется интенсивностью поступления  $CO_2$  к ней. При этом с увеличением  $p_e$  и соответственно увеличением координаты ближней границы влияние левой, более теплой границы пласта, на ее температуру будет уменьшаться. Поэтому с увеличением давления инжекции переход температуры ближней границы фазового перехода через точку 273 К будет реализовываться при более высоких значениях  $p_0$ . Во-вторых, на рис. 3 в отличие от рис. 2, слияние границ происходит при более низких значениях начального давления. Данное обстоятельство можно объяснить следующим образом. При увеличении давления инжекции p<sub>e</sub> возрастают, как было отмечено ранее, интенсивность образования гидрата СО<sub>2</sub> и, следовательно, поток тепла к дальней границе фазового перехода, связанный с выделением скрытой теплоты при образовании гидрата. С другой стороны, увеличение давления инжекции увеличивает температуру дальней границы фазового перехода, которая совпадает с зависящей от давления равновесной температурой разложения гидрата метана. Эти два конкурирующих между собой фактора приводят к тому, что температура на ней мало зависит от величины *p<sub>e</sub>*. Вследствие этого, размеры промежуточной области в основном будут уменьшаться за счет движения ближ-



**Рис. 3.** Зависимость координат и температур ближней (*1*) и дальней (*2*) границ фазовых переходов от начального давления.

ней границы фазового перехода в сторону дальней. Таким образом, с увеличением  $p_e$  режим с замещением реализуется при более низких значениях начального давления.

Анализ рис. 2 и 3 позволяет сделать вывод, что в зависимости от исходного давления системы, а также давления инжекции углекислого газа, образование гидрата  $CO_2$  может происходить в различных режимах: 1) разложение гидрата  $CH_4$  на метан и лед и образование гидрата  $CO_2$  изо льда и углекислого газа; 2) разложение гидрата  $CH_4$  на метан и лед, таяние льда и образование гидрата  $CO_2$  из талой воды и углекислого газа; 3) разложением гидрата  $CH_4$  на метан и воду и образование



Рис. 4. Зависимость предельных значений давления инжекции от начального давления.

гидрата  $CO_2$  воды и углекислого газа; 4) непосредственное замещение метана на углекислый газ в газогидрате. Вычислительные эксперименты показали, что для каждого значения начального давления системы существуют некие предельные значения давления инжекции, разделяющие различные режимы протекания процесса. Полученные зависимости этих предельных значений давления инжекции от начального давления  $p_0$  представлены на рис. 4.

На рис. 4 кривая 1 отделяет решения с диссоциацией газогидрата метана и замещением метана в газогидрате на углекислый газ; кривая 2 отделяет решения с образованием газогидрата СО2 изо льда и с образованием газогидрата СО<sub>2</sub> из талой воды (т.е. с плавлением и без плавления льда, образовавшегося в результате разложения газогидрата CH<sub>4</sub> на лед и газ); кривая 3 отделяет решения с диссоциацией газогидрата CH<sub>4</sub> на воду и газ и с диссоциацией газогидрата CH<sub>4</sub> на лед и газ. Данные кривые разделяют плоскости параметров "давление инжекции – начальное давление" на четыре области. Область I соответствует существованию решений с образованием газогидрата СО<sub>2</sub> из углекислого газа и льда (т.е. режиму, представленному на рис. 1). В области II расположены решения с плавлением льда (образовавшегося при разложении гидрата метана) и образованием газогидрата CO<sub>2</sub> из углекислого газа и талой воды. Область III соответствует режиму протекания процесса с диссоциацией газогидрата метана на газ и воду и образованием газогидрата диоксида

углерода из углекислого газа и воды. В области IV расположены решения с замещением метана в газогидрате на углекислый газ. Из рис. 4, а также рис. 2, 3 следует, что режим I реализуется в случае одновременно малых значений  $p_0$  и высоких значениях давления инжекции. Режим II. как следует из рис. 3, характерен одновременно для средних значений исходного давления и низких значений давления инжекции СО2. Это объясняется тем, что при низких значениях pe и средних значениях *p*<sub>0</sub> температура ближней границы фазового перехола булет в основном опрелеляться температурой более теплой левой границы. Разложение гидрата метана на газ и воду (режим III) происходит при одновременно высоких значениях начального давления пласта и средних значениях давления инжекции. Это объясняется тем, что с увеличением  $p_0$  при средних значениях  $p_e$  уменьшается интенсивность образования гидрата СО<sub>2</sub> и как следствие – протяженность промежуточной области. В этом случае на температуру границ фазовых переходов существенное влияние оказывает более теплая левая граница пласта. В результате этого температура дальней границы фазового перехода может становиться выше температуры плавления льда, что и соответствует режиму разложения гидрата метана на газ и воду. Режим с замещением гидрата метана углекислым газом характерен для высоких значений как  $p_0$ , так и  $p_e$ . Это объясняется тем, что, с одной стороны, с ростом величины  $p_e$  координата ближней границы фазового перехода увеличивается, а координата дальней границы фазовых переходов - практически не изменяется. С другой стороны, увеличение р<sub>0</sub> приводит также к уменьшению координаты дальней границы фазового перехода. Эти два фактора приводят к тому, что протяженность промежуточной области уменьшается как с увеличением как  $p_0$ , так и  $p_e$ . Поэтому при одновременно высоких значениях исходного давления и давления инжекции возможен режим, когда протяженная область вырождается в единственный фронт фазового перехода, разделяющей области насыщенные углекислым газом и его гидратом, а также метаном и его гидратом.

На рис. 5 представлена зависимость координат и температур ближней и дальней границ фазовых переходов от абсолютной проницаемости пласта  $k_0$  при инжекции углекислого газа под давлением  $p_e = 2.6$  МПа и температурой  $T_e = 276$  К. Значения остальных параметров соответствуют рис. 2. Исходное давление пласта полагалось равным  $p_0 = 2.4$  МПа. Как следует из рис. 5, с увеличением проницаемости пласта температура ближней и дальней границ фазовых переходов уменьшается, а их скорости, наоборот, увеличиваются. Это объясняется тем, что скорость движения ближней границы фазового перехода лимитируется интен-

При этом влияние теплой левой границы пласта, через которую закачивается СО<sub>2</sub>, уменьшается, что и приводит к уменьшению температуры ближней границы фазового перехода с ростом  $k_0$ .

сивностью поступления углекислого газа к ней и

увеличивается с ростом проницаемости пласта.

Как было отмечено выше, увеличение проницаемости пласта приводит увеличению интенсивности образования гидрата СО<sub>2</sub> и, как следствие, росту выделения при этом скрытой теплоты. Поэтому увеличивается и поток тепла к дальней границе фазового перехода. Таким образом, с ростом *k*<sub>0</sub> увеличивается и скорость дальней границы фазового перехода. В этой связи, с увеличением ее координаты, значения давления и, следовательно, равновесной температуры на ней также будут уменьшаться. Вследствие этого с ростом проницаемости температура на дальней границе фазового перехода также уменьшается, т. к. она совпадает с равновесной температурой.

Из рис. 5 также следует, что при увеличении проницаемости пласта, температура на ближней и дальней границах фазового перехода опускается ниже температуры плавления льда. Это означает, что образование гидрата CO<sub>2</sub> происходит согласно представленной в работе схеме (рис. 1).

При низких значениях проницаемости, как было отмечено выше, скорость ближней границы фазового перехода уменьшается. Поэтому становится более существенным влияние левой границы пласта на температуру ближней границы фазового перехода, которая может подниматься выше температуры плавления льда. В этом случае в пласте будет формироваться четвертая область, насыщенная метаном и водой и, соответственно, третья граница фазовых переходов, на которой происходит плавление льда.

Кроме того, как следует из рис. 5, с увеличением величины  $k_0$  протяженность промежуточной области уменьшается. Следовательно, при достаточно высоких значениях проницаемости пласта возможен случай, когда протяженная область фазовых переходов вырождается во фронтальную поверхность в этом случае, образование гидрата СО2 происходит в режиме замещения метана в газогидрате без образования области, насыщенной метаном и льдом. При этом в пласте существует единственная граница фазового перехода, разделяющая между собой области насыщенные углекислым газом и его гидратом (ближняя область) и метаном и его гидратом (дальняя область).

Зависимости координат и температур ближней и дальней границ фазовых переходов от проницаемости пласта  $k_0$  для случая нагнетания углекислого газа с температурой  $T_e = 275$  К представлены на рис. 6. Следует отметить, что на рис. 6 по сравнению с рис. 5, где процесс инжекции рассматри-



Рис. 5. Зависимость координат и температур ближней (1) и дальней (2) границ фазовых переходов от абсолютной проницаемости пласта.

*k*<sub>0</sub>, м<sup>2</sup>

вается при более низкой температуре углекислого газа ( $T_e = 274$  K), имеются существенные отличия. Так, с увеличением температуры инжекции СО<sub>2</sub> переход через точку плавления льда (273 К) и слияние границ происходит при больших значениях проницаемости. Данное обстоятельство объясняется тем, что с увеличением Т<sub>е</sub> влияние левой границы пласта на температуру ближней границы фазового перехода будет распространяться на большие расстояния вглубь пласта. Следовательно, для уменьшения такого влияния, ближняя граница фазового перехода должна располагаться как можно дальше от левой границы пласта. Это соответствует случаю более высоких значений проницаемости, так как положение ближней гра-

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ 2021 том 55  $N_{0}4$ 

 $\xi_{(n,d)}$ 

1.5

1.0



**Рис. 6.** Зависимость координат и температур ближней (*1*) и дальней (*2*) границ фазовых переходов от абсолютной проницаемости пласта.

ницы определяется интенсивностью подвода углекислого газа к ней. Кроме того, как следует из рис. 6, при более высоких значениях температуры инжекции и очень низких значениях проницаемости пласта, температура как на ближней, так и дальней границах фазового перехода, становится выше температуры плавления льда. Данное обстоятельство объясняется тем, что при малых значениях  $k_0$  более теплая левая граница пласта оказывает существенное влияние на температуру как ближней, так и дальней границ фазовых переходов, в результате чего температура на них становится выше 273 К. В этом случае разложение гидрата метана происходит не на газ и лед, а на газ и воду. Образование гидрата CO<sub>2</sub> происходит с



Рис. 7. Зависимость предельных значений давления инжекции от проницаемости.

формированием трех областей, а промежуточная область содержит метан и воду.

Таким образом, из анализа рис. 5 и 6 можно сделать вывод, что в зависимости от абсолютной проницаемости пласта также возможны четыре качественно различных режима протекания процесса. Вычислительные эксперименты показали, что для каждого значения проницаемости пласта существуют некие предельные значения давления и температуры инжекции, разделяющие различные режимы протекания процесса. Полученные зависимости этих предельных значений давления и температуры инжекции от величины  $k_0$ представлены соответственно на рис. 7 и 8. На рис. 7 и 8 линии 1-3 и области I–IV, на которые они разделяют плоскости параметров "давление инжекции-проницаемость пласта" и "температура инжекции-проницаемость пласта" имеют смысл, аналогичный рис. 4.

Из рис. 7 следует что режим I, характеризующийся разложением гидрата метана на газ и лед и образованием гидрата  $CO_2$  изо льда и углекислого газа характерен для высоких значений проницаемости и малых значений давления инжекции. Это объясняется тем, что в этом случае влияние более теплой левой границы пласта на температуру ближней границы фазового перехода несущественно. При этом температура на дальней границе фазового перехода, равная равновесной температуре разложения гидрата  $CH_4$  и поэтому зависящая от давления, также лежит ниже точки плавления льда, что объясняется невысокими значениями давления инжекции. Режим II с формированием допол-



**Рис. 8.** Зависимость предельных значений температуры инжекции от проницаемости.

нительной (четвертой) области, содержащей метан и талую воду, характерен для низких значений проницаемости и давления инжекции. В этом случае более теплая левая граница пласта оказывает уже более заметное влияние на температуру ближней границы фазового перехода, которая поднимается выше точки плавления льда. Низкие значения проницаемости и высокие значения давлений инжекции приводят к разложению гидрата метана уже не на газ и лед, а на газ и воду (режим III). В этом случае, образование гидрата  $CO_2$ происходит из углекислого газа и воды. Режим IV, соответствующий непосредственному замещению метана в газогидрате углекислым газом, характерен для высоких значений как проницаемости, так и давления инжекции.

Зависимости предельных значений температуры инжекции от проницаемости для давления инжекции  $p_{e} = 3 \text{ M}\Pi a$  представлены на рис. 8. Из рис. 8 следует, что при низких значениях температуры инжекции реализуется режим с непосредственным замещением метана в газогидрате углекислым газом. C увеличение температуры инжекции образование гидрата углекислого газа происходит согласно режимам I, II и III изо льда или воды, выделившихся при разложении гидрата метана. Это объясняется тем, что увеличение температуры инжекции способствует разложению гидрата метана гидрата метана на лед и газ и образованию гидрата СО<sub>2</sub> из углекислого газа и воды (режим I). Дальнейший рост температуры инжекции приводит к тому, что температура на ближней границе фазового перехода поднимается выше точки плавления льда. Этот случай соответствует образованию дополнительной (четвертой области) области, насыщенной метаном и водой. В этом случае образование гидрата углекислого газа происходит из  $CO_2$  и талой воды (режим II). При более высоких значениях температуры инжекции температура дальней границы фазового перехода, также поднимается выше точки плавления льда, что соответствует реализации режима III. В этом случае разложение гидрата  $CH_4$  происходит на метан и воду, а образование гидрата  $CO_2$  происходит из углекислого газа и воды.

527

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована математическая модель инжекции "теплого" углекислого газа в пористый пласт, изначально насыщенный метаном и его гидратом с отрицательной (ниже температуры плавления льда) температурой. Установлено, что образование гидрата углекислого газа может происходить в четырех режимах. Первый режим, при котором происходит разложение гидрата метана на газ и лед и образование гидрата СО<sub>2</sub> изо льда и углекислого газа, реализуется как при одновременно малых значениях исходного давления и высоких значениях давления инжекции, так и высоких значений проницаемости и малых значений давления инжекции. Второй режим, заключающийся в образовании еше одной дополнительной области. насыщенной водой и метаном и образовании СО2 из воды и углекислого газа, характерен одновременно для средних значений исходного давления и низких значений давления инжекции. Кроме того, этот режим реализуется также при низких значениях проницаемости и давления инжекции. Режим с разложением гидрата метана на газ и воду происходит как при одновременно высоких значениях начального давления пласта и средних значениях давления инжекции, так и в случае низких значениях проницаемости и высоких значения давления инжекции. Режим с замещением метана в газогидрате на углекислый газ характерен для высоких значений как исходного давления системы, так и давления инжекции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-79-20001).

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

С	удельная массовая теплоемкость, Дж/(К кг)
G	относительное массовое содержание газа в
	газогидрате
k	коэффициент проницаемости, м <sup>2</sup>
L	удельная теплота фазового перехода, Дж/кг
р	давление, Па
R	газовая постоянная, Дж/(К кг)

## ХАСАНОВ, СТОЛПОВСКИЙ

- S насыщенность
- Т температура, К
- Т\* эмпирический параметр, К
- t время, с
- х координата, м
- λ коэффициент теплопроводности, Вт/(м К)
- μ коэффициент динамической вязкости, Па с
- *v* исходная гидратонасыщенность
- ξ безразмерная автомодельная переменная
- ρ плотность, кг/м<sup>3</sup>
- υ скорость, м/с
- ф коэффициент пористости пласта

#### ИНДЕКСЫ

- 0 начальное состояние
- с углекислый газ
- d границе между второй и третьей областями
- g газовая фаза
- h газогидрат
- ісе лед
- ј номер области
- т метан
- n границе между первой и второй областями
- w левая граница пласта

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Lackne K.S.* Climate change: a guide to CO<sub>2</sub> sequestration // Science. 2003. V. 300. P. 1677.
- Kang Q., Lichtner P.C., Viswanathan H.S. et al. Pore scale modeling of reactive transport involved in geologic CO<sub>2</sub> sequestration // Transport in Porous Media. 2010. V. 82. P. 197.
- Benson S.M., Cole D.R. CO<sub>2</sub> sequestration in deep sedimentary formations // Elements. 2008. V. 4. № 5. P. 325.
- Kvamme B., Tanaka H. Thermodynamic stability of hydrates for ethane, ethylene and carbon dioxide // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 18. P. 7114.
- 5. Донцов В.Е., Чернов А.А., Донцов Е.В. Ударные волны и образование гидрата углекислого газа при повышенном начальном давлении в газожидкостной среде // Теплофиз. аэромех. 2007. Т. 14. № 1. С. 23.
- 6. Донцов В.Е., Чернов А.А. Процессы растворения и гидратообразования за ударной волной в газожид-костной смеси // Докл. Акад. наук. 2009. Т. 425. № 6. С. 764.
- 7. Chernov A.A., Pil'nik A.A., Elistratov D.S., Mezentsev I.V., Meleshkin A.V., Bartashevich M.V., Vlasenko M.G. New

hydrate formation methods in a liquid-gas medium // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 40809.

- 8. *Jadhawar P., Mohammadi A.H., Yang J., Tohidi B.* Subsurface carbon dioxide storage through clathrate hydrate formation // Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide. Springer, 2006. P. 111.
- 9. *Komai T., Sakamoto Y., Kawamura T. et al.* Formation kinetics of CO<sub>2</sub> gas hydrates in sandy sediment and change of permeability during crystal growth carbon capture and storage system using gas hydrates // Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates. Vancouver. 2008. № 5342.
- Дучков А.Д., Соколова Л.С., Аюнов Д.Е., Пермяков М.Е. Оценка возможности захоронения углекислого газа в криолитозоне Западной Сибири // Криосфера Земли. 2009. Т. 13. № 4. С. 62.
- 11. Wright J.F., Cote M.M., Dallimore S.R. Overview of regional opportunities for geological sequestration of CO<sub>2</sub> as gas hydrate in Canada // Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates. Vancouver. 2008. № 5719.
- 12. *Chuvilin E.M., Petrakova S.Y., Gureva O.M., Istomin V.A.* Formation of carbon dioxide gas hydrates in freezing sediments and decomposition kinetics of the hydrates formed // Phys. and Chem. of Ice. Cambridge, Roy. Soc. Chemistry, 2007. P. 147.
- 13. *Чувилин Е.М., Гурьева О.М.* Экспериментальное изучение образования гидратов CO<sub>2</sub> в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли. 2009. Т. 13. № 3. С. 70.
- 15. *Chuvilin E.M., Guryeva O.M.* Carbon dioxide gas hydrates accumulation in freezing and frozen sediments // Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates. Vancouver. 2008. № 5469.
- 16. Бондарев Э.А., Рожин И.И., Попов В.В., Аргунова К.К. Оценка возможности подземного хранения гидратов природного газа в зоне многолетней мерзлоты // Криосфера Земли. 2015. Т. 19. № 4. С. 64.
- 17. Bondarev E.A., Rozhin I.I., Popov V.V., Argunova K.K. Underground storage of natural gas in hydrate state: primary injection stage // J. Eng. Thermophys. 2018. V. 27. № 2. P. 221.
- 18. Хасанов М.К., Столповский М.В., Гималтдинов И.К. Моделирование образования газогидрата при инжекции углекислого газа в природный пласт // Прикл. мех. тех. физ. 2018. Т.59. №.3. С. 94.
- 19. Хасанов М.К. Режимы гидратообразования при инжекции углекислого газа в пористую среду, насыщенную метаном и водой // Инж.-физ. журн. 2018. Т. 91. № 4. С. 922.
- 20. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992.
- 21. Баренблатт Г.И., Ентов В.М., Рыжик В.М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. М.: Недра, 1982.

528