

УДК 622.279.72

## ВЫТЕСНЕНИЕ МЕТАНА ИЗ ГАЗОГИДРАТА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ ПРИ ЗАКАЧКЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

И. К. Гималтдинов, М. В. Столповский, М. К. Хасанов\*

Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450062 Уфа, Россия

\* Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,  
453103 Стерлитамак, Россия

E-mails: iljas\_g@mail.ru, s\_maxim.pmm@mail.ru, hasanovmk@mail.ru

Представлена математическая модель замещения метана в гидрате диоксидом углерода при закачке углекислого газа в пористую среду, насыщенную метаном и его газогидратом. Получены численные решения, описывающие изменение давления и температуры в пласте конечной протяженности. Показано, что процесс замещения сопровождается уменьшением давления и увеличением температуры пористой среды. Установлено, что время полного вытеснения метана из пласта уменьшается с увеличением проницаемости пористой среды и давления закачиваемого газа.

Ключевые слова: пористая среда, газовый гидрат, фильтрация.

DOI: 10.15372/PMTF20180101

**Введение.** Одним из перспективных источников углеводородного сырья считаются природные залежи газогидратов. Однако до сих пор не существует безопасных технологий разработки данных месторождений. В настоящее время в качестве основных методов добычи природного газа из гидратов рассматриваются разгерметизация, нагрев и добавление ингибиторов. С помощью этих методов гидрат разлагается на газ и воду с целью добычи высвободившегося природного газа. Однако данные способы разработки газогидратных месторождений требуют высоких затрат энергии. Поэтому предложен новый метод восстановления природного газа из гидрата путем замещения метана в газогидрате углекислым газом [1–4]. Результаты экспериментальных исследований показывают, что эта реакция может происходить при термобарических условиях, соответствующих стабильному существованию гидрата метана и поэтому не сопровождается разложением гидрата метана на газ и воду [5–8]. В работах [5–8] исследования проводились в образцах небольшого размера, поэтому процессы замещения ограничивались скоростью диффузии газа через гидратную корку. В случае реальных протяженных природных пластов процесс замещения ограничивается не столько скоростью процесса, сколько тепломассопереносом в пористой среде.

Математические модели образования и разложения газогидратов в пористых средах при инъекции газа сформулированы, в частности, в работах [9–15], однако в эти среды закачивается тот же газ, который насыщает пласт в начальном состоянии. Математическая модель инъекции углекислого газа в пласт, содержащий метан и воду в свободном состоя-

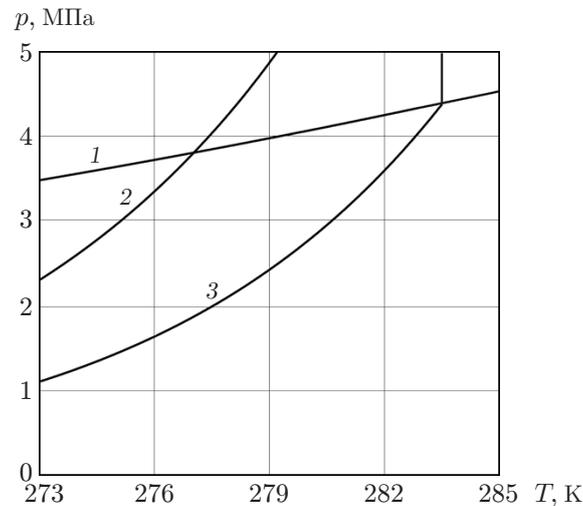


Рис. 1. Фазовые диаграммы для систем  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ :

1 — двухфазное равновесие жидкость — пар для  $\text{CO}_2$ ; 2, 3 — трехфазное равновесие (2 —  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ -гидрат  $\text{CH}_4$ , 3 —  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -гидрат  $\text{CO}_2$ )

нии, представлена в работах [16, 17], в которых рассматривается случай, когда газогидрат метана отсутствует и поэтому замещения в газогидрате не происходит.

В настоящей работе представлена математическая модель вытеснения метана из газогидрата при инъекции углекислого газа в метаногидратный пласт конечной протяженности.

**Постановка задачи и основные уравнения.** Области существования газогидратов (диоксида углерода и метана) показаны на рис. 1 [18], где кривая 1 — кривая кипения  $\text{CO}_2$ , кривые 2, 3 определяют равновесные условия диссоциации гидратов  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  соответственно (области стабильного существования гидратов расположены выше этих кривых).

Рассмотрим горизонтальный пористый пласт протяженностью  $L$  ( $0 \leq x \leq l$ ), насыщенный в начальный момент времени метаном и его газогидратом (с объемной долей  $S_h = \nu$ ), давление  $p_0$  и температура  $T_0$  которых соответствуют термодинамическим условиям стабильного существования гидрата метана. Пусть через левую границу пористого пласта ( $x = 0$ ) начинает закачиваться углекислый газ с температурой  $T_e$  и давлением  $p_e$ , соответствующими условиям существования диоксида углерода в газообразном состоянии и его газогидрата.

Будем полагать, что при мгновенном изменении температуры и давления на левой границе  $x = 0$  до значений  $T_e$  и  $p_e$  в пласте образуются две характерные области. Первая область насыщена углекислым газом и его газогидратом, вторая — метаном и его гидратом. При этом возникает подвижная граница  $x = x_{(n)}$ , которая разделяет данные области и на которой происходит замещение метана в газогидрате углекислым газом (нижний индекс  $n$  соответствует параметрам на границе между областями).

Заметим, что допущение об устойчивости фронта вытеснения метана углекислым газом и об отсутствии перемешивания этих газов обусловлено ламинарным характером течений в пористых средах, а также большей по сравнению с метаном вязкостью углекислого газа.

Для описания процессов тепломассопереноса при закачке углекислого газа в пористый пласт примем следующие допущения. Скелет пористой среды и газогидрат являются несжимаемыми, пористость — постоянной, метан и углекислый газ — калорически

совершенными газами. Температуры пористой среды и насыщающего вещества равны. Газогидраты диоксида углерода и метана являются двухкомпонентными системами с массовыми концентрациями углекислого газа и метана  $G_c$  и  $G_m$  соответственно.

С учетом принятых допущений описывающая процессы фильтрации и теплопереноса в пористой среде система одномерных уравнений, представляющих собой законы сохранения масс и энергии, закон Дарси и уравнение состояния, в каждой из областей имеет вид [9–17]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i \varphi S_i) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_i \varphi S_i v_i) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho C T) + \rho_i C_i \varphi S_i v_i \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \rho_i \varphi S_i C_i \eta_i \frac{\partial p}{\partial t} &= 0, \\ \varphi S_i v_i = -\frac{k_i}{\mu_i} \frac{\partial p}{\partial x}, \quad \rho_i = \frac{p}{R_{gi} T}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь нижние индексы  $i = c, m$  соответствуют параметрам углекислого газа и метана;  $\varphi$  — пористость;  $\rho_i, v_i, k_i, C_i, R_{gi}, \eta_i, \mu_i$  — истинная плотность, скорость, проницаемость, удельная массовая теплоемкость, газовая постоянная, коэффициент адиабатического расширения и динамическая вязкость  $i$ -й фазы соответственно;  $p$  — давление;  $T$  — температура;  $S_i$  — насыщенность пор  $i$ -й фазой;  $\rho C, \lambda$  — удельная объемная теплоемкость и теплопроводность системы. Так как основной вклад в значения  $\rho C$  и  $\lambda$  вносят соответствующие параметры скелета пористой среды (горной породы), будем считать их постоянными величинами.

Поскольку в работе рассматривается случай, когда перепады давления равны нескольким атмосферам, а также такие характерные времена, за которые температуры газа и пористой среды успевают выравниваться, величина изменения температуры системы за счет адиабатического расширения газа составляет порядка 0,01 градуса. Поэтому слагаемым, описывающим изменение температуры за счет адиабатического расширения газа, пренебрегается.

Используя формулу Козени [19], зададим зависимость коэффициента  $k_i$  фазовой проницаемости для газа от газонасыщенности  $S_i$  и абсолютной проницаемости  $k_0$ :

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

В рассматриваемой задаче можно пренебречь перемешиванием газов и считать устойчивым фронт вытеснения метана углекислым газом. Тогда с учетом замещения  $\text{CH}_4$  в гидрате метана на  $\text{CO}_2$  условия баланса массы углекислого газа и метана на границе между областями имеют вид

$$\varphi \rho_c S_c (v_c - \dot{x}_{(n)}) = \varphi \rho_{hc} S_{hc} G_c \dot{x}_{(n)}, \quad \varphi \rho_m S_m (v_m - \dot{x}_{(n)}) = \varphi \rho_{hm} S_{hm} G_m \dot{x}_{(n)}, \quad (2)$$

где  $\rho_{hi}, S_{hi}$  — плотность и насыщенность гидрата диоксида углерода ( $i = c$ ) и гидрата метана ( $i = m$ );  $\dot{x}_{(n)}$  — скорость движения границы области фазового перехода.

С учетом системы уравнений (2) и закона Дарси условия баланса массы и тепла на границе между областями запишем в виде

$$-\frac{k_c}{\mu_c} \frac{\partial p_c}{\partial x} = \varphi \left( \frac{\rho_{hc}}{\rho_c} S_{hc} G_c + S_c \right) \dot{x}_{(n)}; \quad (3)$$

$$-\frac{k_m}{\mu_m} \frac{\partial p_m}{\partial x} = \varphi \left( \frac{\rho_{hm}}{\rho_m} S_{hm} G_m + S_m \right) \dot{x}_{(n)}; \quad (4)$$

$$\lambda \frac{\partial T_c}{\partial x} - \lambda \frac{\partial T_m}{\partial x} = \varphi (\rho_{hc} L_{hc} S_{hc} - \rho_{hm} L_{hm} S_{hm}) \dot{x}_{(n)}; \quad (5)$$

$$\varphi S_{hc} \rho_{hc} (1 - G_c) \dot{x}_{(n)} = \varphi S_{hm} \rho_{hm} (1 - G_m) \dot{x}_{(n)}. \quad (6)$$

Здесь  $L_{hi}$  — удельная теплота фазового перехода гидрат диоксида углерода ( $i = c$ ) — гидрат метана ( $i = m$ );  $p_i, T_i$  — давление и температура в области, насыщенной углекислым газом ( $i = c$ ) и метаном ( $i = m$ ). Давление и температура на границе области фазового перехода полагаются непрерывными.

Во второй области насыщенность пласта гидратом метана равна  $S_{hm} = \nu$ . Тогда на основе уравнения (6), представляющего собой условие баланса массы воды в газогидрате, можно найти величину гидратонасыщенности в первой зоне:

$$S_{hc} = \rho_{hm} (1 - G_m) \nu / [\rho_{hc} (1 - G_c)].$$

В рассматриваемой задаче перепады температур  $\Delta T = T_e - T_0$  в области фильтрации небольшие ( $\Delta T \ll T_0$ ), поэтому в уравнении пьезопроводности слагаемое, описывающее изменения температуры, несущественно. С учетом этого, используя систему (1), уравнения пьезопроводности и температуропроводности запишем в виде

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = \chi_i \frac{\partial}{\partial x} \left( p_i \frac{\partial p_i}{\partial x} \right), \quad i = c, m; \quad (7)$$

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = \Lambda^{(T)} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial T_i}{\partial x} \right) + \alpha_i \frac{p_i}{T_i} \frac{\partial p_i}{\partial x} \frac{\partial T_i}{\partial x}, \quad i = c, m, \quad (8)$$

где

$$\alpha_i = \frac{C_i k_i}{\mu_i R_i \rho C}, \quad \chi_i = \frac{k_i}{\mu_i \varphi (1 - S_{hi})}, \quad \Lambda^{(T)} = \frac{\lambda}{\rho c}.$$

Начальные и граничные условия представим в виде

$$t = 0: \quad T = T_0, \quad p = p_0 \quad (x \geq 0); \quad (9)$$

$$x = 0: \quad T = T_e, \quad p = p_e \quad (t > 0); \quad (10)$$

$$x = l: \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad p = p_0 \quad (t > 0). \quad (11)$$

Для решения задачи (7), (8) с начальными и граничными условиями (9)–(11) и условиями (3)–(5) на подвижной границе области фазового перехода строится равномерная сетка с шагом  $h$ . Поскольку решение ищется в областях с одной неизвестной подвижной границей, для решения используется метод “ловли” фронта в узел пространственной сетки [20]. В соответствии с этим временной шаг  $\tau_{j+1}$  выбирается таким образом, чтобы граница области фазового перехода перемещалась по координате  $x$  ровно на один шаг:  $x_{(n)}(t_{j+1}) - x_{(n)}(t_j) = h$ . Уравнения (7), (8), описывающие распределения давления и температуры, а также условия (3)–(5) на подвижной границе заменяются неявными дискретными аналогами. Полученная система алгебраических уравнений на каждом временном слое решается с помощью метода простых итераций и алгоритма прогонки. При этом на начальной итерации задаются лишь распределения давления и температуры, а также значение временного шага. Затем из уравнения пьезопроводности (7) с граничными условиями первого (10) и второго (3) рода находится распределение давления в первой области (насыщенной углекислым газом), а по найденному значению давления на границе и условию (11) — распределение давления во второй зоне (насыщенной метаном). При этом распределение температуры в двух областях находится из уравнения температуропроводности (8) с учетом условия (5) на границе области фазового перехода. Очередное приближение временного шага получается из условия (4). На каждом временном слое данный процесс продолжается до достижения заданной точности значений давления и температуры пласта.

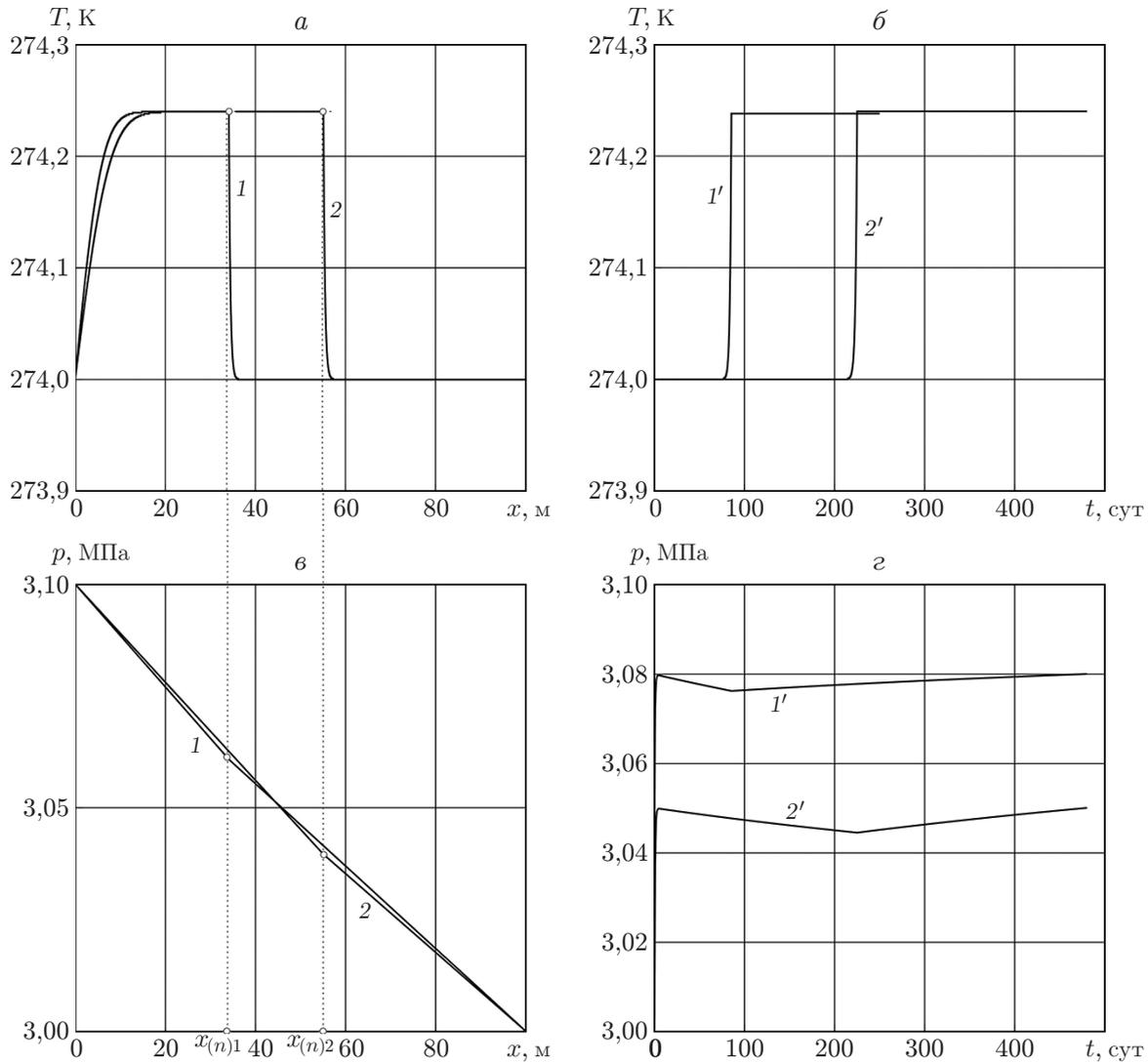


Рис. 2. Зависимости температуры (а, б) и давления (в, г) от координаты (а, в) и от времени (б, г):

1 —  $t = 150$  сут, 2 —  $t = 250$  сут, 1' —  $x = 20$  м, 2' —  $x = 50$  м

**Результаты расчетов.** На рис. 2 приведены зависимости температуры и давления от координаты для значений времени  $t = 150, 250$  сут и от времени для значений координаты  $x = 20, 50$  м. Во всех расчетах параметры, характеризующие систему, имеют следующие значения:  $l = 100$  м,  $\varphi = 0,1$ ,  $\nu = 0,2$ ,  $p_0 = 3$  МПа,  $T_0 = 274$  К,  $p_e = 3,1$  МПа,  $T_e = 274$  К,  $k_0 = 10^{-14}$  м<sup>2</sup>,  $\rho C = 2,5 \cdot 10^6$  Дж/(К·м<sup>3</sup>),  $\lambda = 2$  Вт/(м·К),  $G_c = 0,28$ ,  $G_m = 0,13$ ,  $R_c = 189$  Дж/(К·кг),  $R_m = 520$  Дж/(К·кг),  $C_m = 1560$  Дж/(К·кг),  $\rho_{hc} = 1100$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_{hm} = 900$  кг/м<sup>3</sup>,  $\mu_c = 1,3 \cdot 10^{-5}$  Па·с,  $\mu_m = 10^{-5}$  Па·с,  $L_{hc} = 4 \cdot 10^5$  Дж/кг,  $L_{hm} = 4,5 \cdot 10^5$  Дж/кг.

Заметим, что на фазовой диаграмме системы метан — вода давление и температура закачиваемого газа соответствуют области стабильного существования газогидрата метана. Возможность замещения  $\text{CH}_4$  в газогидрате на  $\text{CO}_2$  при данных термобарических условиях доказана в экспериментальных работах [5–7].

На рис. 2 видно, что процесс замещения газогидрата сопровождается увеличением температуры и незначительным уменьшением давления в пласте. Это обусловлено тем,

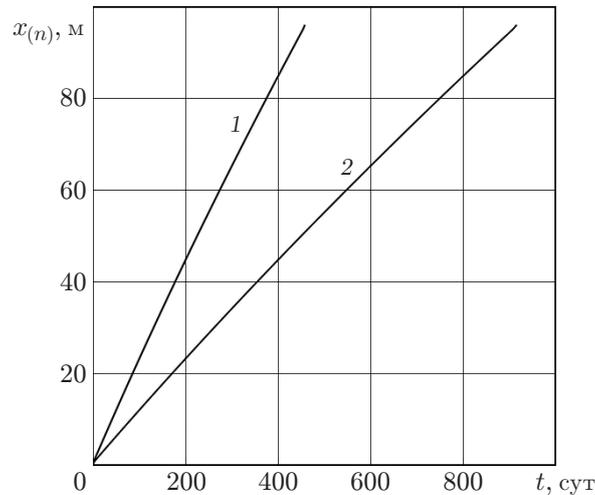


Рис. 3. Зависимость координаты границы области фазового перехода от времени при различных значениях абсолютной проницаемости пласта:  
 1 —  $k_0 = 10^{-14} \text{ м}^2$ , 2 —  $k_0 = 5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$

что теплота образования на единицу объема газогидрата диоксида углерода больше, чем газогидрата метана. Незначительное уменьшение давления обусловлено тем, что массовое содержание углекислого газа в единице объема газогидрата  $\text{CO}_2$  больше, чем массовое содержание метана в единице объема газогидрата  $\text{CH}_4$ .

На рис. 3 приведены зависимости координаты границы области фазового перехода от времени при различных значениях абсолютной проницаемости пласта ( $k_0 = 10^{-14}$ ,  $5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ ). Видно, что фронт замещения метана в гидрате диоксидом углерода движется с приблизительно постоянной скоростью, которая уменьшается с уменьшением проницаемости пласта. Это обусловлено тем, что скорость фронта области фазового перехода ограничена скоростью подвода углекислого газа, которая в соответствии с законом Дарси прямо пропорциональна градиенту давления и проницаемости пласта. Поскольку на обеих границах пласта поддерживается постоянное давление, а в процессе замещения давление в пласте меняется незначительно (см. рис. 2), в пласте достаточно быстро устанавливается практически линейное распределение давления.

На рис. 4 приведены зависимости температуры на границе области фазового перехода и ее координаты от давления нагнетаемого газа в момент времени  $t = 10$  сут при различных значениях исходной гидратонасыщенности пласта ( $\nu = 0,2; 0,4$ ). На рис. 4, а видно, что температура на фронте замещения увеличивается с ростом давления инъекции до определенного значения, зависящего от исходной гидратонасыщенности пласта. Это обусловлено тем, что вследствие теплопроводности часть тепла, выделяющегося на фронте замещения, отводится через левую границу пласта. Согласно рис. 4, б с увеличением давления закачки углекислого газа координата границы области фазового перехода увеличивается, т. е. уменьшается эффективность отвода тепла через левую границу. При больших значениях давления закачиваемого газа температура на фронте замещения стремится к предельному значению, определяемому формулой

$$T_{\max} = T_0 + \frac{\varphi(\rho_{hc}L_{hc}S_{hc} - \rho_{hm}L_{hm}S_{hm})}{\rho c} = T_0 + \frac{\varphi\nu\rho_{hm}(L_{hc}(1 - G_m) - L_{hm}(1 - G_c))}{(1 - G_c)\rho c}.$$

На рис. 5 приведены зависимости времени полного замещения гидрата  $\text{CH}_4$  гидратом  $\text{CO}_2$  во всем пласте от давления нагнетаемого газа при различных значениях абсолютной проницаемости пласта ( $k_0 = 10^{-14}; 10^{-15} \text{ м}^2$ ) и от абсолютной проницаемости

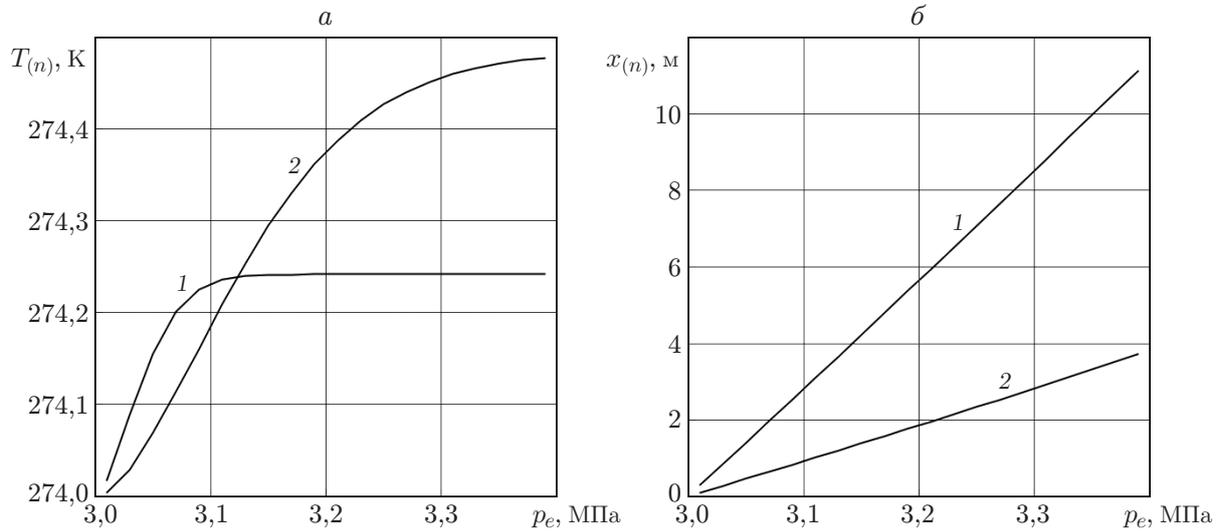


Рис. 4. Зависимости температуры на границе области фазового перехода (а) и ее координаты (б) от давления нагнетаемого газа при  $t = 10$  сут и различных значениях исходной гидратонасыщенности:  
 1 —  $\nu = 0,2$ , 2 —  $\nu = 0,4$

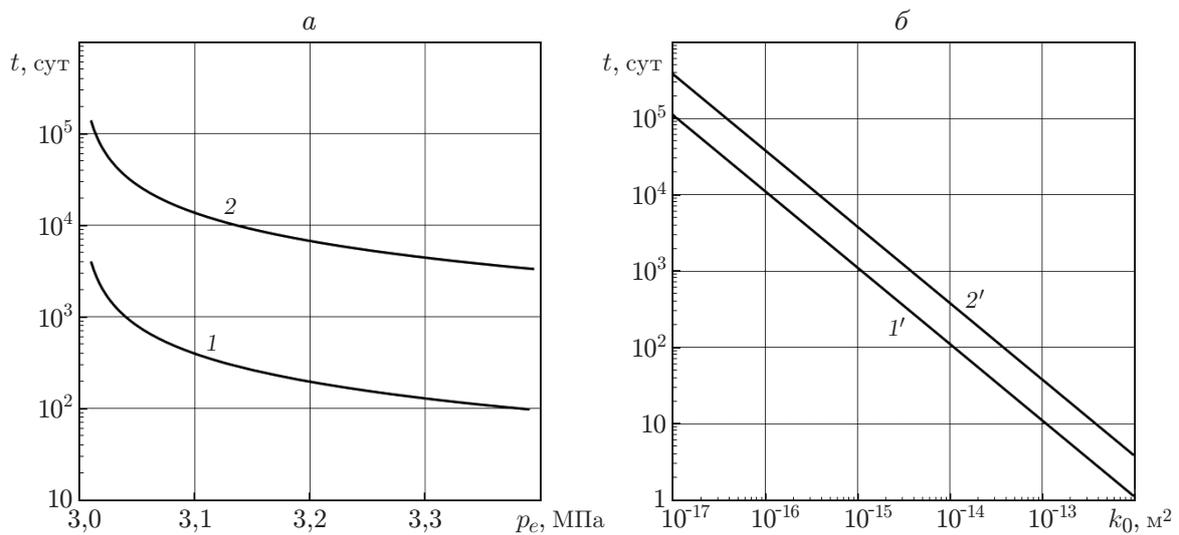


Рис. 5. Зависимости времени гидратообразования от давления нагнетаемого газа (а) и от абсолютной проницаемости пласта (б):  
 1 —  $k_0 = 10^{-14} \text{ м}^2$ , 2 —  $k_0 = 10^{-15} \text{ м}^2$ ; 1' —  $\nu = 0,2$ , 2' —  $\nu = 0,4$

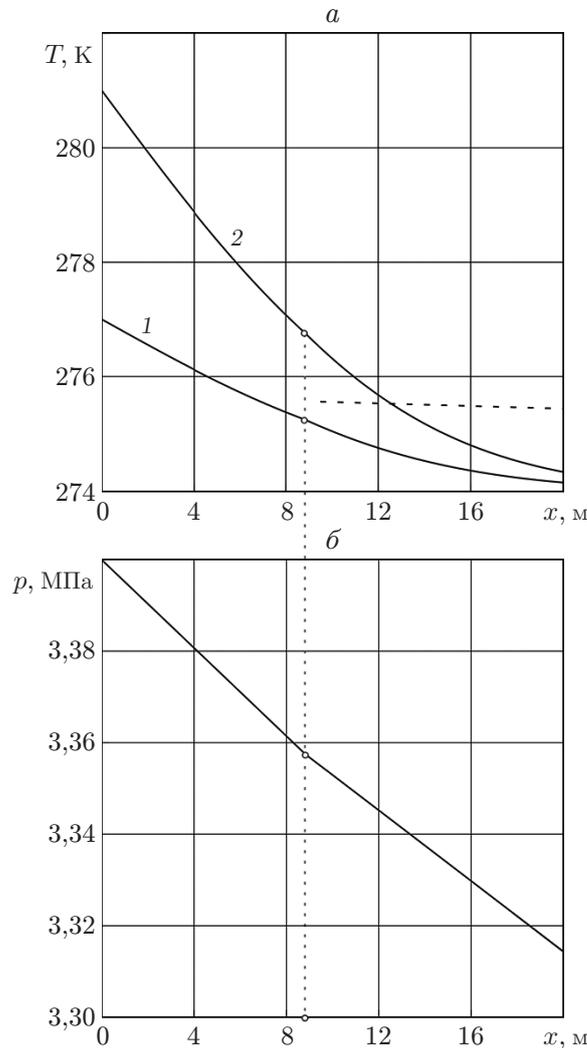


Рис. 6. Распределения температуры (а) и давления (б) в пласте при  $k_0 = 10^{-16} \text{ м}^2$ ,  $t = 730$  сут и различных значениях температуры нагнетаемого газа: 1 —  $T_e = 277 \text{ К}$ , 2 —  $T_e = 281 \text{ К}$ ; штриховая линия — равновесная температура гидратообразования метана

пласта при различных значениях его исходной гидратонасыщенности  $\nu = 0,2; 0,4$ . На рис. 5 видно, что время полного замещения гидрата  $\text{CH}_4$  гидратом  $\text{CO}_2$  во всем пласте уменьшается с ростом давления закачки углекислого газа и проницаемости пласта и увеличивается с увеличением исходной гидратонасыщенности пласта. Это обусловлено тем, что в рассматриваемой задаче скорость замещения ограничена скоростью подвода углекислого газа, которая увеличивается с увеличением перепада давления и проницаемости пласта, а количество углекислого газа, необходимого для замещения метана в гидрате, прямо пропорционально величине исходной гидратонасыщенности пласта.

На рис. 6 приведены распределения температуры и давления в пласте с абсолютной проницаемостью  $k_0 = 10^{-16} \text{ м}^2$  в момент времени  $t = 730$  сут при различных температурах нагнетаемого газа. На рис. 6 видно, что при нагнетании углекислого газа с температурой  $T_e = 277 \text{ К}$  температура пласта в области существования метана и его гидрата меньше равновесной. Следовательно, при небольших значениях температуры нагнетаемого газа модель с фронтальной поверхностью фазовых переходов позволяет получить физически

непротиворечивое решение. При нагнетании углекислого газа с температурой  $T_e = 281$  К температура пласта в области существования метана и его гидрата становится больше равновесной температуры, т. е. метан и его гидрат находятся в перегретом состоянии. В таком случае необходимо вводить вторую границу области фазового перехода, на которой происходит диссоциация гидрата метана на газ и воду.

**Заключение.** Представлена математическая модель и проведено численное исследование закачки диоксида углерода в пористый пласт, изначально насыщенный метаном и его гидратом. Установлено, что процесс замещения газогидрата сопровождается незначительным уменьшением давления и увеличением температуры среды. Показано, что температура на границе области фазового перехода зависит от давления закачиваемого газа: при больших значениях давления нагнетаемого газа она стремится к предельному значению, зависящему от исходной гидратонасыщенности пласта. Исследованы зависимости времени полного вытеснения метана из пласта от его проницаемости и давления нагнетаемого газа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Zhou X. T., Fan S. S., Liang D. Q.** Advancement in research on replacement of  $\text{CH}_4$  from hydrate with  $\text{CO}_2$  // Chem. Industr. Engng Process. 2006. V. 25. P. 524–527.
2. **Ohgaki K., Takano K., Sangawa H., et al.** Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates-phase equilibria for  $\text{CO}_2$ – $\text{CH}_4$  mixed hydrate system // J. Chem. Engng. 1996. V. 29, N 3. P. 478–483.
3. **Goel N.** In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: Current knowledge and issues // J. Petrol. Sci. Engng. 2006. V. 51. P. 169–184.
4. **Nakano S., Yamamoto K., Ohgaki K.** Natural gas exploitation by carbon dioxide from gas hydrate fields-high-pressure phase equilibrium for an methane hydrate system // Proc. Inst. Mech. Engrs. 1998. V. 212. P. 159–163.
5. **Jung J. W., Santamarina J. C.**  $\text{CH}_4$ – $\text{CO}_2$  replacement in hydrate-bearing sediments: A pore-scale study // Geochem., Geophys., Geosystems. 2010. V. 11. Q0AA13.
6. **Jung J. W., Espinoza D. N., Santamarina J. C.** Properties and phenomena relevant to  $\text{CH}_4$ – $\text{CO}_2$  replacement in hydrate-bearing sediments // J. Geophys. Res. 2010. V. 115. B10102.
7. **Qing Yuan, Chang-Yu Sun, Bei Liu, et al.** Methane recovery from natural gas hydrate in porous sediment using pressurized liquid  $\text{CO}_2$  // Energy Convers. Management. 2013. V. 67. P. 257–264.
8. **Воронов В. П., Городецкий Е. Е., Григорьев Б. А., Муратов А. Р.** Экспериментальное исследование процесса замещения метана в газовом гидрате диоксидом углерода // Вести газ. науки. 2011. № 2. С. 235–248.
9. **Shagapov V. Sh., Musakaev N. G., Khasanov M. K.** Formation of gas hydrates in a porous medium during an injection of cold gas // Intern. J. Heat Mass Transfer. 2015. V. 84. P. 1030–1039.
10. **Хасанов М. К., Гималтдинов И. К., Столповский М. В.** Особенности образования газогидратов при нагнетании холодного газа в пористую среду, насыщенную газом и водой // Теорет. основы хим. технологии. 2010. Т. 44, № 4. С. 442–449.
11. **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. 347–354.
12. **Хасанов М. К., Мусакаев Н. Г., Гималтдинов И. К.** Особенности разложения газогидратов с образованием льда в пористой среде // Инж.-физ. журн. 2015. Т. 88, № 5. С. 1022–1030.

13. **Цыпкин Г. Г.** О режимах диссоциации газовых гидратов в высокопроницаемых пластах // Инж.-физ. журн. 1992. Т. 63, № 6. С. 714–721.
14. **Цыпкин Г. Г.** О режимах диссоциации газовых гидратов, сосуществующих с газом в природных пластах // Инж.-физ. журн. 2001. Т. 74, № 5. С. 24–28.
15. **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.
16. **Цыпкин Г. Г.** Математическая модель инъекции углекислого газа в пласт с образованием гидрата // Докл. АН. 2014. Т. 458, № 4. С. 422–425.
17. **Цыпкин Г. Г.** Образование гидрата углекислого газа при его инъекции в истощенное месторождение углеводородов // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2014. № 6. С. 101–108.
18. **Истомин В. А.** Газовые гидраты в природных условиях / В. А. Истомин, В. С. Якушев. М.: Недра, 1992.
19. **Баренблатт Г. И.** Движение жидкостей и газов в природных пластах / Г. И. Баренблатт, В. М. Ентов, В. М. Рыжик. М.: Недра, 1982.
20. **Васильев В. И.** Вычислительные методы в разработке месторождений нефти и газа / В. И. Васильев, В. В. Попов, Т. С. Тимофеева. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.

*Поступила в редакцию 28/IX 2016 г.,  
в окончательном варианте — 8/II 2017 г.*

---