

НОВЫЙ ВАРИАНТ ЗАМЕСТИТЕЛЬНОГО МЕТОДА ДОБЫЧИ ГИДРАТНОГО МЕТАНА

В.Н. Хлебников, С.В. Антонов, А.С. Мишин, Лян Мэн, В.А. Винокуров
РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, г. Москва,
e-mail: Khlebnikov_2011@mail.ru

Гидраты природного газа являются перспективным источником углеводородов [1–3]. В настоящее время ведутся обширные исследования свойств гидратов и методов добычи природного газа из газогидратных пластов [4, 5]. Предложено несколько способов разработки данных запасов: депрессионный, тепловой, депрессионно-тепловой, ингибиторный и метод замещения метана в гидрате на диоксид углерода [5]. Все предложенные методы являются мало- или неэффективными, за исключением депрессионного метода добычи гидратного метана. Наиболее перспективным является метод замещения метана в гидрате на углекислый газ. Основной недостаток данного метода заключается в низких скорости и степени замещения метана в гидрате. Целью работы было совершенствование заместительного метода путем повышения скорости и степени замещения гидрата метана на гидрат углекислого газа.

Методика эксперимента

Подготовка моделей пласта. В качестве моделей гидратного пласта использовали насыпные пористые среды из молотого речного песка, которые насыщали дистиллированной водой (под вакуумом). Для создания связанной воды использовали метод выдувания. Подробно методика получения гидрата метана в пористых средах описана в [6]. Характеристика моделей пласта приведена в табл. 1.

В экспериментах использовали модифицированную фильтрационную установку УИК-5, программное обеспечение которой позволяло поддерживать в системе постоянное заданное давление или фильтровать флюид с постоянной скоростью, а также в режиме реального времени измерять параметры опыта (давление, перепад давления, температуру, уровни в сепараторе-измерителе, количество жидкости на выходе).

**Характеристика насыпных моделей пласта
(длина моделей пласта – 34,5 см, диаметр – 3,0 см)**

Номер опыта	Проницаемость по газу, мкм ²	Начальная газонасыщенность, %	Объем пор, мл
2/10	1,33	31,7	70,4
8(11)/16	1,93	45,9	79,7
21/13	1,36	65,3	78,5
22/13	2,01	27	80,1
1/15	1,185	43,9	80,5

Синтез гидрата метана в пористых средах проводили при постоянном давлении, подавая в модель пласта метан из поршневой колонки дозировочным насосом. Объем поглощенного моделью пласта газа измеряли по объему масла, нагнетаемого в подпоршневое пространство напорной колонки. При синтезе гидрата метана использовали эффект «памяти» воды, для чего модель пласта с остаточной водой замораживали при температурах минус 20–25 °С, затем размораживали и помещали в установку. Использование эффекта «памяти» воды позволяло уменьшить период индукции при синтезе гидрата метана в пористой среде [6].

Расчеты проводили с использованием уравнения состояния идеальных газов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. Обоснование нового метода добычи метана из природных гидратов.

Основная идея нового варианта метода замещения заключается в том, что медленный процесс замещения метана на углекислый газ в твердом гидрате заменяется на последовательность двух быстрых процессов: процесс разрушения гидрата метана под действием ингибитора гидратообразования с высвобождением метана и воды и процесс синтеза вторичного гидрата углекислого газа из CO₂ и свободной воды. При этом синтез вторичного гидрата CO₂ идет быстро, что объясняется высокой растворимостью углекислого газа в воде [7]. Предполагается использовать различную устойчивость гидратов метана и CO₂ в присутствии ингибитора гидратообразования [8], т. е. новый

вариант метода замещения можно определить как «ингибиторно-заместительный» метод добычи метана из гидратов.

При осуществлении предполагаемого метода в пласте будет иметь место саморегулирование за счет одновременного течения разнонаправленных процессов. Под действием термодинамического ингибитора гидрат метана разложится с выделением газа и воды. При этом за счет эндотермичности разложения гидрата метана будет происходить охлаждение зоны пласта, выделение свободного газа повысит давление, гидратная вода разбавит термодинамический ингибитор, т. е. произойдет изменение условий в сторону повышения стабильности гидратов, скорость разложения гидрата метана снизится, а скорость синтеза вторичного гидрата углекислого газа увеличится. Синтез гидрата углекислого газа приведет к выделению тепла, а также свяжет свободную воду и снизит давление. Это повысит температуру и концентрацию термодинамического ингибитора, т.е. произойдет торможение процесса синтеза гидрата углекислого газа, и ускорит разложение гидрата метана.

В ходе экспериментов моделировали стадию разрушения гидрата метана в пористой среде под действием термодинамических ингибиторов гидратообразования, синтез вторичного гидрата углекислого газа в присутствии разбавленного раствора ингибитора, а также процесс последовательной закачки ингибитора гидратообразования и CO_2 .

2. Исследование процесса диссоциации гидрата метана под действием термодинамического ингибитора гидратообразования. Исследовали два типа термодинамических ингибиторов гидратообразования: растворы электролитов и растворы спиртов. Первоначально исследовали процесс разрушения гидрата метана в пористой среде под действием рассолов: 10%-ного раствора хлорида натрия (опыт 2/10) и 10%-ного раствора хлорида магния (опыт 8-11-16), т.е. наиболее доступного (хлорид натрия) электролита и одного из наиболее активных (хлорид магния [8]) электролитов.

При фильтрации через загидраченные пористые среды 10%-ных растворов электролитов наблюдали высокие перепады давления и низкую проницаемость пористых сред для водных растворов (рис. 1). Проницаемость пористой среды с гидратом для 10%-ного раствора хлорида натрия составляла около $0,7-0,8 \cdot 10^{-3}$ мкм² и для 10%-ного раствора хлорида магния – около $4-6 \cdot 10^{-3}$ мкм². При фильтрации рассолов скорость выделения метана из гидрата была достаточно низкой: для хлоридов натрия и магния 0,00086 и

0,00141 моль/ч соответственно. Таким образом, электролит не обеспечивает высокой скорости диссоциации гидрата метана в пористой среде. Эффективность соли как ингибитора гидратообразования не оказывает большого влияния на скорость процесса диссоциации гидрата метана.

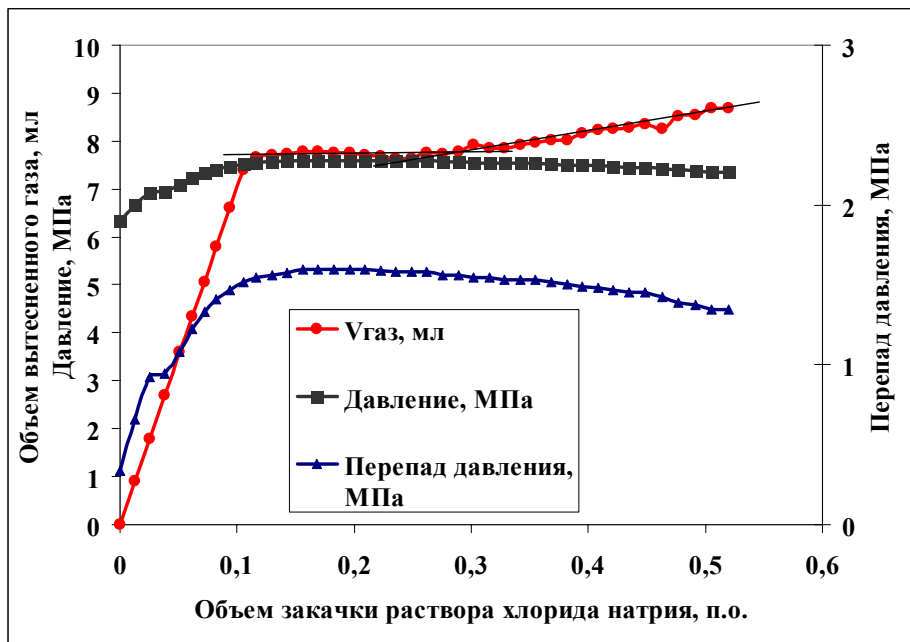


Рис. 1 Динамика фильтрации раствора хлорида натрия через пористую среду с гидратом метана (опыт 2/10)

В опыте 21/13 (табл. 2, рис. 2) моделировали разрушение гидрата метана в пористой среде под действием спиртового термодинамического ингибитора гидратообразования (30%-ный раствор метанола). Выбор концентрации раствора метанола обусловлен следующим соображением. При закачивании спирта в пласт будет происходить разложение гидрата метана с образованием свободной гидратной воды, которая быстро разбавит ингибитор. Поэтому в эксперименте использовали не 100%-ный метанол, а его разбавленный до 30% раствор. Для достижения такой степени разбавления 1 т метанола необходимо разрушить около 2,3 м³ гидрата метана.

В модели пласта, подготовленной по стандартной методике, синтезировали гидрат метана, содержащий 0,3336 молей газа. В ходе фильтрации метана проницаемость пористой среды с гидратом метана уменьшилась до $0,067 \cdot 10^{-3}$ мкм², поэтому дальнейшая закачка газа была прекращена ввиду опасности полного закупоривания пористой среды.

Результаты опытов с использованием ингибиторов гидратообразования

Таблица 2

Операция, флюид		Время, ч	Объем закачки, п.о.	Количество метана, моль	Максимальный перепад давления, МПа	Конечный перепад давления, МПа	Скорость фильтрации, мл/ч	Температура, °С	Давление в модели пласта (избыточное), МПа
2/10	Фильтрация метана	5,0	1,98	-		0,00737	30	22	6,035
	Синтез гидрата метана	42,5	-	+0,2312	-	-	-	1,25	6,0
	Закачка 10%-ного раствора NaCl	7	0,52	-	1,6	1,35	6,0	1,56	7,6...6,0
	Термическое разложение гидрата	2,5	-	-0,2377	-	-	-	22,5	6,0
8(11)/16	Синтез гидрата метана	18,5	-	+0,2418	-	-	15	1,57	5,0
	Фильтрация метана	1,5	0,40	+0,0096	0,1005	0,1005	15	1,57	5,0
	Закачка 10%-ного MgCl ₂	28,4	1,55	-0,0678	0,229	0,173	4,5	1,50	5,0
	Термическое разложение гидрата	2,33	-	-0,2558	-	-	-	1,50→ 22,76	5,0
21/13	Синтез гидрата метана	23,7	-	+0,3226	-	-	-	0,67	6,33
	Фильтрация метана	2,0	0,153	+0,0110	0,0874	0,0847	6,0	0,77	6,33
	Закачка 30 % метанола	19	2,20	-0,2068	0,207	0,0301	6,0	0,66-0,77	6,32
	Термическое разложение гидрата	1,0	-	-0,1185	-	-	-	0,66→ 22,5	6,32

Закачивание 30%-ного раствора метанола в модель пласта с гидратом метана практически сразу сопровождалось выделением метана из пористой среды (см. рис. 2). Одновременно наблюдали небольшое уменьшение температуры, что было связано с эндотермичностью процесса разрушения гидрата метана. Зависимость перепада давления от объема закачки 30%-ного раствора метанола носит сложный характер: первоначальный рост перепада давления объясняется образованием в пористой среде большого объема водогазовой смеси из раствора метанола и метана, а также замещением свободного газа в модели пласта на более вязкую водогазовую смесь. После достижения максимума наблюдали постепенное снижение перепада давления по мере роста объема закачки метанольного раствора, что указывает на разрушение гидрата метана в пористой среде. В опыте выделение метана из гидрата происходило с большой скоростью, степень разложения гидрата метана была достаточно высокой: 62% за 19 ч эксперимента. В качестве реагента для разрушения гидрата метана в пористых средах наиболее эффективными являются спирты.

Через модель пласта, насыщенную 5%-ным раствором метанола, фильтровали CO_2 . При этом из модели пласта была вытеснена часть жидкости (начальная газонасыщенность составила 27%) и около 0,12 моль углекислого газа растворилось в остаточной воде.

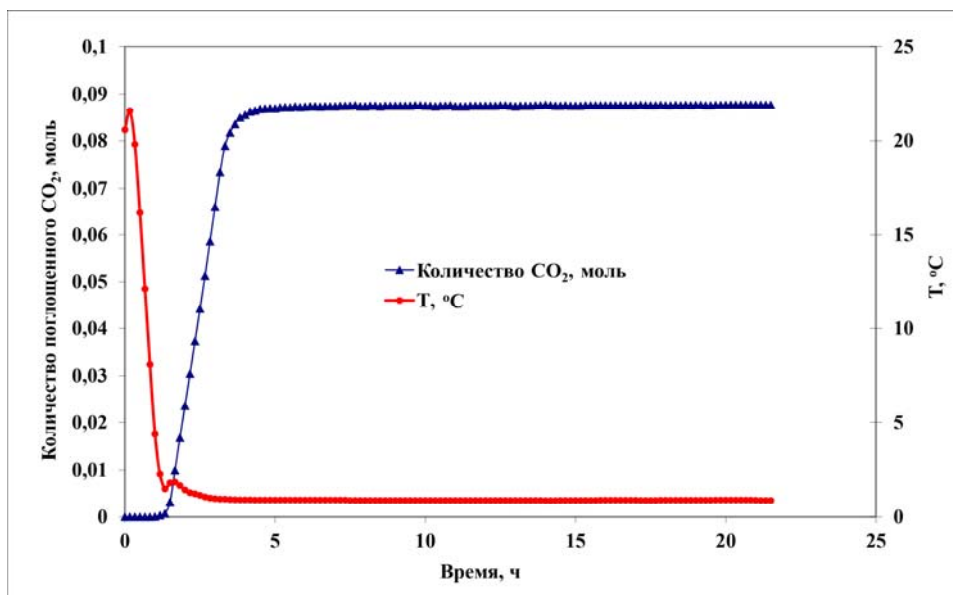


Рис. 3. Динамика синтеза гидрата CO_2 в присутствии термодинамического ингибитора гидратообразования (опыт 22/13)

Характеристика модели пласта и условия проведения и результаты опыта 22/13

Операция, флюид	Время, ч	Объем закачки, п.о.	Количество газа, моль	Максимальный перепад давления, МПа	Перепад давления, МПа	Скорость фильтрации, мл/ч	Температура, °С	Давление (избыточное), МПа
Насыщение 5%-ным раствором метанола	-	1,0+1,03	-	-	0,0040	43,4	23	2,0
Фильтрация газообразного CO ₂	-	1,68	-	-	0,0039	24,7	23,6	3,20
Синтез гидрата CO ₂	21,5	-	+0,0876	-	-	-	0,95	3,18
Фильтрация CO ₂	23	2,51	+0,0824	0,0966	0,0254	0-18,5	0,99	3,20
Термическое разложение гидрата	7,0	-	-0,1714	-	-	0-125	0,99→16,7	3,20

Таблица 4

Условия проведения и результаты опыта 1/15

Операция, флюид	Время, ч	Объем закачки, п.о.	Количество газа, моль	Перепад давления, МПа	Скорость фильтрации, мл/ч	Насыщенность газом, %	Температура, °С	Давление (избыточное), МПа
Фильтрация метана	1,5	0,83	-	~ 0,0003	45	56,1	23,0	5,0
Синтез гидрата метана	22,5	-	+0,2691	-	15	56,1	1,25	5,0
Фильтрация метана	2,7	1,0	+0,0327	0,06011	15-45	43,9	1,26	5,0
Снижение давления	19,23	-	-0,0228	-	-	43,9	1,28	5,0→3,3
Закачивание 44%-ного раствора метанола	2,8	0,57	-0,1739	0,0683	18	36,8	0,91	3,3
Разрушение гидрата метана в статических условиях	14,73	-	-0,0831	-	-	44,8	1,16	3,3
Фильтрация CO ₂	4,53	0,83	+0,0948 -0,0502	0,0039	15	53,2	1,21	3,3
Синтез гидрата CO ₂ в статических условиях	14,33	-	+0,0201	-	15	53,2	1,29	3,3
Фильтрация CO ₂	1,0	0,18	+0,0206 -0,0100	0,0012	15	53,9	1,23	3,3
Термическое разрушение гидратов	5,73	-	-0,0448	-	-	-	1,10→ 22,7	3,3→3,4

Синтез гидрата CO_2 в присутствии метанола начался сразу после охлаждения модели пласта и проходил быстро, т.е. без периода индукции (рис. 3). Однако количество поглощенного углекислого газа было значительно меньше (0,0876 моль), чем в аналогичных опытах по синтезу гидрата метана (табл. 2 и 4). Первая причина этого заключается в высокой растворимости углекислого газа в водной фазе (растворенный CO_2 также идет на образование гидрата). Вторая причина заключается в повышении концентрации метанола в результате вовлечения части воды в состав гидрата

В дальнейшем через модель пласта фильтровали углекислый газ (рис. 4). При этом наблюдали продолжение процесса синтеза гидрата CO_2 , на что указывали поглощение углекислого газа в модели пласта и скачок температуры в модели пласта из-за экзотермичности процесса образования гидрата. Количество поглощенного углекислого газа оценили по разнице поданного в модель пласта и отобранного на выходе газа. Из-за колебаний перепада давления в ходе фильтрации оценка была достаточно грубой (при росте перепада давления сжимался газ в подающей колонке с газом). По-видимому, колебания перепада давления связаны с процессами синтеза/диссоциации гидрата углекислого газа, приводящими к образованию и разрушению гидратных пробок в пористой среде.

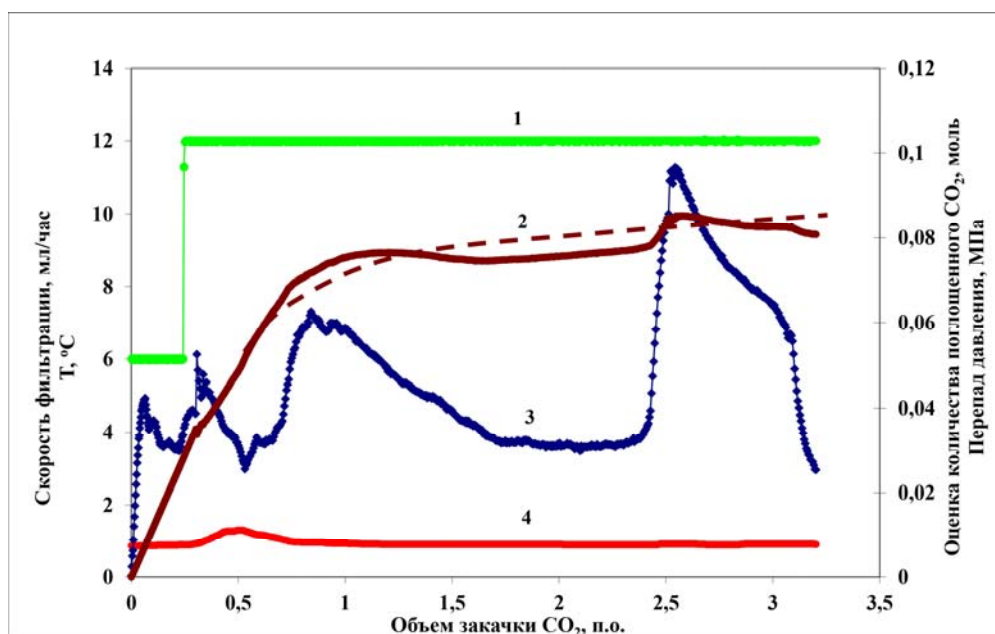


Рис. 4. Динамика фильтрации углекислого газа в опыте 22/13:
 1 – скорость фильтрации, мл/час; 2 – количество поглощенного CO_2 , моль;
 3 – перепад давления, МПа; 4 – температура, °С

Сравнение синтеза гидрата CO_2 в статических и динамических (фильтрация) условиях показывает важность движения флюидов для образования гидрата в присутствии метанола. По-видимому, в растворе, окружающем растущие частицы гидрата CO_2 ,

увеличивается локальная концентрация метанола, а также уменьшается количество CO_2 , что останавливает синтез гидрата в статических условиях. При фильтрации углекислого газа происходит перемешивание и перемещение жидкой и газообразной фаз около частиц гидрата, поэтому синтез возобновляется. Таким образом, третья причина уменьшения скорости образования гидрата CO_2 в присутствии метанола заключается в локальном повышении концентрации термодинамического ингибитора и снижении количества газа на (и около) поверхности растущих частиц гидрата.

4. Исследование последовательной закачки спирта (метанола) и углекислого газа в модель гидратного пласта (опыт 1/15, табл. 4, рис. 5 и 6). Первоначально модель пласта была подготовлена к эксперименту по стандартной методике. Затем давление в установке снизили до 3,3 МПа, т.е. до условий, при которых углекислота находится в газообразном состоянии при температуре около 1 °С. В опыте в загидраченную пористую среду последовательно закачивали 44%-ный раствор метанола в воде (0,57 п.о.), что привело к разрушению гидрата метана на 62,3% за 2,8 ч. В дальнейшем продолжили процесс разложения гидрата метана в статических условиях (без фильтрации). При этом выделение метана и жидкости из модели пласта продолжилось, однако с заметно меньшей скоростью. Суммарная степень разложения гидрата метана (с учетом изменения насыщенности газом) составила 92,1%.

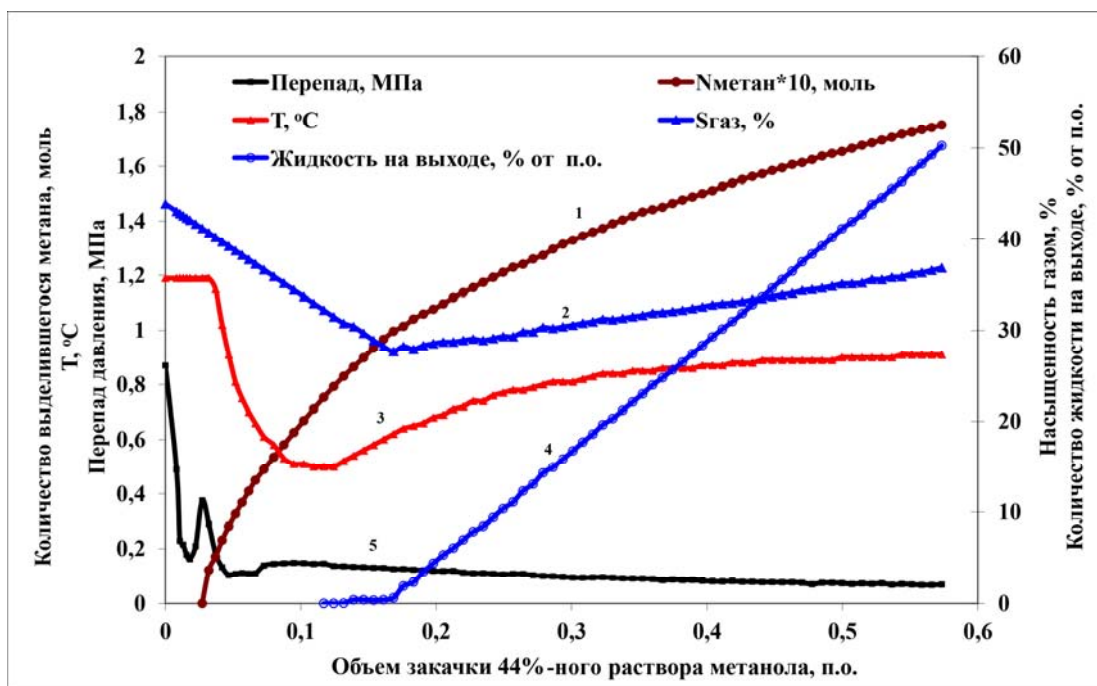


Рис. 5. Динамика закачивания водно-метанольного раствора в опыте 1/15:
 1 – количество метана на выходе, моль; 2 – газонасыщенность, %; 3 – температура, °С; 4 – количество жидкости на выходе, % от п.о.; 5 – перепад давления, МПа

После раствора метанола в модель пласта закачивали углекислый газ и видели, что часть CO_2 поглощается в пористой среде (скорость подачи газа была выше, чем скорость его выделения на выходе), т.е. происходило образование гидрата углекислого газа (табл. 4, рис. 6). Всего в пористую среду было закачено 0,0948 моль углекислого газа, и поглотила пористая среда 0,0446 моль CO_2 . На образование гидрата CO_2 также указывает рост температуры в модели пласта (рис. 6). Однако скорость образования гидрата CO_2 была относительно небольшой, что связано с наличием в пористой среде высокой концентрации метанола. В статических условиях, после прекращения движения флюидов, процесс синтеза гидрата CO_2 быстро остановился, по-видимому вследствие повышения концентрации метанола и уменьшения количества газа на поверхности растущих кристаллов гидрата CO_2 .

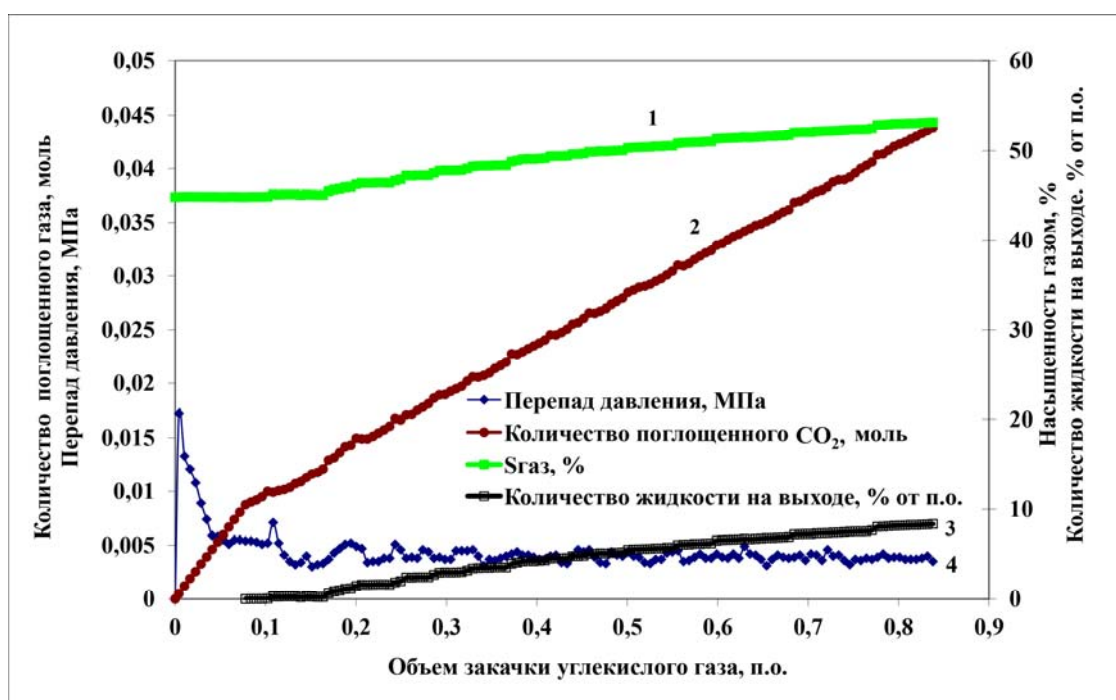


Рис. 6. Динамика закачивания углекислого газа в опыт 1/15
 1 – газонасыщенность, %; 2 – количество поглощенного CO_2 , моль; 3 – количество жидкости на выходе, % от п.о.; 4 – перепад давления, МПа

В конце опыта провели термическое разрушение гидратов в модели пласта, что позволило получить 0,0448 моль газа. Количество выделившегося газа меньше количества CO_2 , поглощенного моделью пласта, что объясняется растворением углекислого газа в жидкостях, содержащихся в модели пласта и в сепараторе-измерителе. Для оценки потерь газа проведем балансовый расчет. Всего в модель пласта было закачено 0,4373 моль метана и CO_2 , а вышло из модели пласта 0,3964 моль. Насыщенность газом модели пласта в ходе опыта увеличилась на 10% (с 43,9 до 53,9%), что увеличило содержание газа в

пористой среде на 0,0116 моль. Общий баланс по газу составил 93,3%, т.е. является удовлетворительным, несмотря на невозможность учесть растворение газов в водно-метанольном растворе и воде сепаратора-измерителя.

Оценим также степень замещения гидрата метана на гидрат CO₂. Всего в модель пласта было закачено на (0,0446 моль + 0,0201 моль + 0,0106 моль) 0,0753 моль углекислого газа больше, чем получено на выходе из модели пласта (табл. 4). Максимальную степень замещения гидрата метана на гидрат углекислого газа можно оценить как:

$$100\% \cdot 0,0753 \text{ моль} / (0,2691 \text{ моль} + 0,0327 \text{ моль} - 0,0228 \text{ моль}) = 27\%.$$

Однако часть CO₂ растворяется в жидкостях без образования гидрата. Можно провести более осторожную оценку степени замещения по количеству гидрата, выделившегося при термическом разрушении гидратов в конце опыта. Эта оценка равна:

$$100\% \cdot 0,0448 \text{ моль} / (0,2691 \text{ моль} + 0,0327 \text{ моль} - 0,0228 \text{ моль}) = 16\%.$$

Таким образом, даже при грубой оценке видно, что заметная часть гидрата метана в пористой среде замещается на гидрат углекислого газа, несмотря на высокую концентрацию метанола в пористой среде.

Проведенный эксперимент 1/15 показал, что моделирование последовательной закачки термодинамического ингибитора и углекислого газа позволяет добиться высокого выхода метана при разложении гидрата метана (не менее 92,1%) и частично заместить диссоциирующий гидрат метана на гидрат углекислого газа, несмотря на высокую концентрацию метанола в закачиваемом растворе.

В докладе представлены первые результаты экспериментального исследования, показавшие возможность разработки нового варианта заместительного метода добычи гидратного метана. В ближайшее время планируется продолжить работу и изучить влияние на данный процесс различных параметров: давления, температуры, насыщенности пористой среды гидратом, проницаемости, концентрации ингибитора, а также последовательности закачки флюидов.

Заключение

Экспериментально обоснован новый вариант метода добычи метана из гидратов с использованием его замещения на диоксид углерода. Предложена замена медленного процесса замещения в твердом гидрате метана на углекислый газ на последовательность

двух быстрых процессов (процесс разрушения гидрата метана под действием термодинамического ингибитора гидратообразования с высвобождением метана и воды и процесс синтеза вторичного гидрата углекислого газа из CO_2 и свободной воды), что позволяет увеличить скорость и степень выделения метана из газового гидрата за счет использования различной устойчивости гидратов метана и CO_2 в присутствии ингибитора гидратообразования.

Исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Задания № 13.1926.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части Государственного задания в сфере научной деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Рос. хим. журн. – 2003. – Т. 47, № 3. – С. 5–18.
2. Соловьев В.А. Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое // Там же. – С. 59–69.
3. Якушев А.С., Перлова Е.В., Махонина Н.А. и др. Газовые гидраты в отложениях материков и островов // Там же. – С. 80–90.
4. DOE Sponsored Student Researchers Publications and Presentations of DOE Supported Methane Hydrate R&D 1999–2015, February 2015.
5. Xu Chungang, Li Xiaosen. Research progress on methane production from natural gas hydrates // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5, № 67. – P. 54672–54699.
6. Хлебников В.Н., Антонов С.В., Мишин А.С. и др. Новый вариант заместительного метода добычи метана из газовых гидратов: Сообщ. 1. Методика синтеза гидрата метана в насыпных проницаемых пористых средах (моделях гидратного пласта) // Криосфера Земли. – 2016 (в печати).
7. Чувилин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидратов CO_2 в поровом пространстве промерзающих и мерзлотных пород // Криосфера Земли. – 2009. – Т. 13, № 3. – С. 70–79.
8. Hootan Haghghi. Phase equilibria modelling of petroleum reservoir fluids containing water, hydrate inhibitors and electrolyte solutions: Submitted for the degree of Doctor of Philosophy in Petroleum Engineering Heriot-Watt University, October 2009.