

**Н.В. Лихачева** (Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, г. Москва, Российская Федерация), **Д.О. Христофоров**, **Т.Д. Хлебникова** (Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Российская Федерация), **И.В. Хамидуллина** (Бауманская инженерная школа, № 1580, г. Москва, Российская Федерация)

## МЕТОД ДОБЫЧИ ПРИРОДНОГО ГИДРАТНОГО МЕТАНА С ОДНОВРЕМЕННОЙ СЕКВЕСТРАЦИЕЙ УГЛЕКИСЛОТЫ

**Natalya V. Likhacheva** (National University of Oil and Gas «Gubkin University», Moscow, Russian Federation), **Dmitry O. Khristoforov**, **Tatyana D. Khlebnikova** (Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation), **Inna V. Khamidullina** (Bauman Engineering School No. 1580, Moscow, Russian Federation)

## METHOD OF NATURAL HYDRATE METHANE PRODUCTION WITH SIMULTANEOUS CARBON ACID SEQUESTRATION

### Введение

Гидрат метана - соединение метана с водой, устойчивое к низким температурам и повышенному давлению, внешне напоминающее спрессованный снег. Согласно подсчетам, запасы гидратного метана считаются крупнейшими запасами углеводородов, превышающими мировые запасы нефти. Так как метан является ценным природным энергоносителем, сжигание которого к тому же приносит окружающей среде меньший вред, чем сжигание нефти и угля, своевременное освоение его запасов представляется важным для экономики и экологии. В настоящее время ведутся поиски перспективного метода добычи метана из природных гидратов. Последние исследования в области эксплуатации этого энергетического ресурса связаны с секвестрацией CO<sub>2</sub>, что, одновременно с добычей метана, может частично снизить угрозу глобального потепления.

### Background

Methane hydrate is a combination of methane with water, resistant to low temperatures and high pressure, outwardly resembles compressed snow. According to investigations, the reserves of methane hydrates are considered the largest reserves of natural methane, exceeding the world's oil reserves. Since methane is also a valuable natural energy source, timely development of its reserves is important for the economy and ecology. At present, a search is underway for a promising method for extracting methane from its hydrates. Recent research into the exploitation of this energy resource is related to CO<sub>2</sub> sequestration, so this energy source can be obtained through CO<sub>2</sub> sequestration, which will help to reduce the threat of global warming.

Однако необходимо учитывать, что угрозу глобальному потеплению в данном случае представляет сам добываемый метан, являющийся парниковым газом, поэтому необходимо соблюдение баланса в осуществлении этого процесса.

#### **Цель работы**

Исследование нового ингибиторно-заместительного метода добычи метана из природных гидратов с одновременной секвестрацией диоксида углерода.

#### **Результаты**

В работе изучен перспективный ингибиторно-заместительный метод добычи гидратного метана, позволяющий увеличить скорость и глубину диссоциации гидрата метана при достаточно высокой степени замещения в гидратном пласте метана на диоксид углерода.

However, be aware that the threat of global warming in this case is itself produced methane which is a greenhouse gas, therefore, must strike a balance in this process.

#### **Aims and Objectives**

Consideration of a new version of the method of extraction of methane from natural hydrates with simultaneous sequestration of carbon dioxide.

#### **Results**

In this paper, we propose a promising method for extracting hydrated methane that allows increasing the rate and depth of dissociation of methane hydrate with a sufficiently high degree of substitution of methane hydrate for carbon dioxide hydrate in the reservoir.

---

**Ключевые слова:** гидрат метана; секвестрация; углекислый газ; газовые гидраты

**Key words:** methane hydrate; sequestration; carbon dioxide; gas hydrates

---

#### *Введение*

Согласно подсчетам [1], запасы гидратного метана считаются крупнейшими запасами углеводородов, превышающими мировые запасы нефти. Гидрат метана ( $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ ) или ( $4\text{CH}_4 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ ) представляет собой клатратное соединение, в котором большое количество метана попадает в кристаллическую структуру, образованную водой, что приводит к образованию твердого вещества, похожего на лёд [2]. Один объём газового гидрата содержит около 160 объёмов метана и 0,8 объёма пресной воды при стандартной температуре и давлении [3].

Гидратные пласты считаются крупнейшими месторождениями природного газа на

Земле [4]. При повышении давления газовые гидраты могут оставаться стабильными при температуре до 291 К, имея плотность до 0,79 кг/л [5].

Запасы гидрата метана были впервые найдены в зоне вечной мерзлоты, а затем и в океанических залежах. Их нестабильность при изменении температуры, а также вызываемый метаном парниковый эффект привели к созданию так называемой «гипотезы о метангидратном ружье» - теории о самоусиливающемся глобальном потеплении, связанном с высвобождением метана из гидратов по мере увеличения температуры мирового океана [6].

Так как метан является ценным сырьём, а также топливом, сжигание которого

наносит окружающей среде меньший вред, чем сжигание нефти или угля, для экономики и экологии представляется важным своевременное освоение запасов гидратного метана. Традиционные методы его добычи имеют различные недостатки, такие как низкая эффективность и значительный вред, наносимый окружающей среде, поэтому необходим поиск новой, более эффективной, экономичной и «зелёной» технологии.

В настоящее время в лабораторных масштабах исследуется технология ингибиторно-заместительного метода добычи гидратного метана с одновременной секвестрацией углекислоты, но, чтобы использовать её в промышленном масштабе, необходимо более детальное изучение, включая промышленные эксперименты.

Метод секвестрации  $\text{CO}_2$  основан на хорошей растворимости углекислоты в воде, что может быть использовано для вытеснения природного газа. В этом случае достигаются сразу две цели: извлечение природного газа из газовых гидратов и удаление  $\text{CO}_2$  из атмосферы. Газообмен между  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  был впервые описан в работах китайских ученых [7].

Теплота образования гидрата  $\text{CO}_2$  (-57,9 кДж/моль) больше, чем теплота диссоциации  $\text{CH}_4$  (54,5 кДж/моль), что благоприятствует естественному обмену между  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  в гидратах, т.к. данный процесс экзотермический [8].

#### *Цель работы*

Проведение моделирования отдельных стадий предлагаемого метода добычи гидратного метана и секвестрации углекислоты в пористой среде, включающее процессы, идущие под действием раствора метанола, и стадии синтеза вторичного гидрата  $\text{CO}_2$  в присутствии раствора метанола.

#### *Результаты исследования*

Были проведены исследования, направленные на обоснование нового метода

добычи гидратного метана и секвестрации парникового газа (углекислоты). Возможно, предлагаемый метод позволит не только вовлечь в активную разработку запасы гидратного газа, но и уменьшить выбросы техногенного диоксида углерода.

Важность данной задачи заключается в том, что постепенное изменение (потепление) климата в северных областях приводит к разрушению газовых гидратов и поступлению метана в атмосферу. При этом метан является более активным парниковым газом, чем углекислота, и его попадание в атмосферу оказывает значительно большее влияние на изменение климата.

Предлагаемый подход предполагает разработку нового метода добычи экологически углеводородного сырья с одновременным сокращением выбросов углекислого газа.

Основная идея нового варианта ингибиторно-заместительного метода заключается в том, что медленный процесс замещения метана на диоксид углерода в твердой гидратной фазе заменяется на совокупность двух быстрых процессов:

1. процесса разрушения гидрата метана под действием ингибитора гидратообразования с высвобождением метана и воды;
2. процесса синтеза вторичного гидрата из  $\text{CO}_2$  и свободной воды.

Первоначально в исследовании было проведено моделирование отдельных стадий предлагаемого ингибиторно-заместительного метода добычи гидратного метана и секвестрации углекислоты в пористой среде, включающее процессы деструкции первичного гидрата и синтеза вторичного гидрата  $\text{CO}_2$  в присутствии раствора метанола.

Результаты опыта № 1 приведены в таблице 1.

В опыте моделировали разрушение гидрата метана в пористой среде при закачивании 30 %-го раствора метанола.

Выбор концентрации раствора метанола обусловлен тем, что гидратные пласты имеют обычно крайне низкую проницаемость, поэтому необходимо первоначально создать в пласте каналы фильтрации флюидов.

Таблица 1. Характеристика модели пласта<sup>1</sup>, условия проведения и результаты опыта 1

Операция	Время, ч	Объем закачки <sup>2</sup> , п.о.	Изменение количества метана в модели пласта, моль	Максимальный перепад давления, МПа	Перепад давления, МПа	Скорость фильтрации, мл/ч	Температура, °С	Давление, МПа
Создание остаточной водонасыщенности (выдувание)	2,25	-	-	-	0,008-0,0096	-	27	0,1
Синтез гидрата Метана	23,7	-	+0,3226	-	-	-	0,67	6,43
Фильтрация Метана	2,0	0,153	+0,0110	0,0874	0,0847	6,0	0,77	6,43
Закачивание 30 %-го раствора метанола	19	2,20	-0,2068	0,207	0,0301	6,0	0,66-0,77	6,42
Термическое разложение гидрата	1,0	-	-0,1185	-	-	-	0,66-22,5	6,42
Примечания: <sup>1</sup> - Пористая среда - молотый речной песок. Проницаемость по газу - 1,36 мкм <sup>2</sup> . Поровый объем - 78,5 мл. Длина - 34,5 см, диаметр - 3,0 см. <sup>2</sup> - Насыщающая жидкость - дистиллированная вода. Начальная водонасыщенность - 64,7 %.								

При закачивании 100 %-го метанола в пласт будет происходить разложение гидрата метана с образованием свободной гидратной воды, которая быстро разбавит ингибитор. Поэтому в эксперименте использовали не 100 %-ый метанол, а его разбавленный до 30 %-ый раствор, т.е. моделировали процесс

на некотором удалении от забоя скважины. Для достижения такой степени разбавления 1 т метанола необходимо разрушить около 2,3 м<sup>3</sup> гидрата метана.

В модели пласта был синтезирован гидрат метана, содержащий 0,3336 моль газа. Фильтрация метана показала, что гидрат ме-

тана уменьшил проницаемость модели пласта до  $0,000067 \text{ мкм}^2$ , поэтому закачка газа была прекращена из-за опасности полного закупоривания пористой среды под действием гидрата метана.

Закачивание 30 %-го раствора метанола в модель пласта с гидратом метана сопровождалось выделением метана из пористой среды.

Одновременно наблюдалось уменьшение температуры, что связано с эндотермическим характером процесса разрушения гидрата. Зависимость перепада давления от объема закачки носит сложный характер. Первоначально перепад давления рос, а после достижения максимума наблюдали постоянное снижение перепада давления, что указывает на разрушение гидрата метана в пористой среде.

По мере роста степени разложения (диссоциации) гидрата скорость выделения метана замедляется, что связано как с уменьшением количества гидрата метана в системе, так и с разбавлением раствора метанола гидратной водой. Всего за 19 ч эксперимента из модели пласта выделилось  $\sim 0,2268$  моль метана, т.е. большая часть гидрата метана диссоциировала под действием ингибитора.

Таким образом, баланс опыта (по метану) таков: модель пласта поглотила  $0,3226 + 0,0110 = 0,3336$  моль метана, а из модели пласта выделилось  $0,2068 + 0,1185 = 0,3253$  моль метана (таблица 1).

Различие между результатами объясняется уменьшением газонасыщенности модели пласта в ходе эксперимента и растворением части метана в метанольном растворе.

Таким образом, подтверждена стадия разложения гидрата метана.

Около 64,1 % гидрата метана диссоциировало в результате закачивания 30 %-го раствора метанола, при этом выделение метана и разложение гидрата метана шло с достаточно высокой скоростью, несмотря на охлаждение пористой среды и разбавление метанола гидратной водой.

Результаты опыта № 2 приведены в таблице 2.

Исследован синтез гидрата  $\text{CO}_2$  в пористой среде в присутствии термодинамического ингибитора гидратообразования. В работе был использован разбавленный 5 %-ый раствор метанола, т.е. моделировали значительную степень разбавления ингибитора гидратной водой из гидрата метана. Синтез гидрата  $\text{CO}_2$  в присутствии метанола начинался быстро, практически сразу после охлаждения модели пласта.

Однако количество поглощенного диоксида углерода в статических условиях было значительно меньше ( $0,0876$  моль), чем в аналогичных опытах по синтезу гидрата метана (таблица 1).

Первая причина этого заключается в высокой растворимости диоксида углерода в водной фазе (растворенный  $\text{CO}_2$  также идет на образование гидрата).

Вторая причина снижения количества образовавшегося гидрата диоксида углерода заключается в концентрировании метанола в результате переходе части воды в состав гидрата.

При фильтрации диоксида углерода через модель пласта наблюдали продолжение процесса синтеза гидрата  $\text{CO}_2$ : происходило поглощение диоксида углерода в модели пласта и скачок температуры из-за экзотермического процесса образования гидрата (количество поглощенного диоксида углерода оценивали по разнице поданного в модель пласта и отобранного на выходе газа). Из-за скачков перепада давления в ходе фильтрации оценка оказалась грубой (при росте перепада давления сжимался газ в подающей колонке с газом).

Сравнение синтеза гидрата  $\text{CO}_2$  в статических и динамических (фильтрация) условиях показывает важность движения флюидов для образования гидрата в пористой среде. По-видимому, в растворе, окружающем растущие частицы гидрата  $\text{CO}_2$ , увеличивается локальная концентрация метанола, что останавливает синтез гидрата в статических условиях. При движении диоксида углерода происходит перемешивание и перемещение жидкой и газообразной фаз около частиц гидрата, поэтому синтез гидрата возобновляется.

Таблица 2. Характеристика модели пласта<sup>1</sup>, условия проведения и результаты опыта 2

Операция	Время, ч	Объем закачки <sup>2</sup> , п.о.	Изменение количества газа, моль	Максимальный перепад давления, МПа	Перепад давления, МПа	Скорость фльтрации, мл/ч	Температура, °С	Давление, МПа
Насыщение 5 %-м раствором метанола	-	1,0+1,03	-	-	0,0040	43,4	23	2,1
Фильтрация газообразного CO <sub>2</sub>	-	1,68	-	-	0,0039	24,7	23,6	3,30
Синтез гидрата CO <sub>2</sub>	21,5	-	+0,0876	-	-	-	0,95	3,28
Фильтрация CO <sub>2</sub>	23	2,51	+0,0824	0,0966	0,0254	0-18,5	0,99	3,30
Термическое разложение гидрата	7,0	-	-0,1714	-	-	0-125	0,99-16,7	3,30
Примечания: 1 - Пористая среда - молотый речной песок. Проницаемость по газу - 2,01 мкм <sup>2</sup> . Длина - 34,5 см, диаметр - 3,0 см. 2 - Насыщающая жидкость - дистиллированная вода. Начальная газонасыщенность - 27 %. Поровый объем - 80,1 мл.								

Видно, что ещё одна причина замедления скорости образования и уменьшения выхода гидрата диоксида углерода в присутствии метанола заключается в локальном повышении концентрации термодинамического ингибитора на поверхности (или вблизи нее) растущих частиц гидрата газа. Баланс опыта

по метанолу показал, что всего модель поглотила на этапах синтеза гидрата диоксида углерода 0,0876 моль + 0,0824 моль = 0,170 моль газа, а при разрушении гидрата выделилось 0,1714 моль газа.

Таким образом, в данном опыте было показано, что в присутствии метанола воз-

можно быстрое образование вторичного гидрата углекислого газа, т.е. смоделирована ключевая стадия предлагаемого метода.

### Выводы

1. Предложен новый ингибиторно-заместительный метод добычи метана из природных гидратов с одновременной секвестрацией диоксида углерода. Предложено медленную стадию замещения метана на CO<sub>2</sub> в твердой гидратной фазе заменить на совокупность двух быстрых стадий: разрушения гидрата метана под действием термодинамического ингибитора гидратообразования с высвобождением метана и воды, и синтеза вторичного гидрата из CO<sub>2</sub> и свободной воды.

Используется различие устойчивости гидратов метана и CO<sub>2</sub> в присутствии ингибиторов гидратообразования.

2. Показано, что при изменении концентрации ингибитора меняются скорости разрушения гидрата метана, движения и прорыва газо-жидкостной смеси из метана, воды и ингибитора и значительно снижается скорость синтеза вторичного гидрата CO<sub>2</sub>. Ингибиторно-заместительный метод добычи гидратного метана и секвестрации парникового газа является управляемым процессом, и можно ожидать, что в пористой среде при последовательной фильтрации раствора ингибитора и CO<sub>2</sub> будет иметь место авторегулирование процесса.

### Список литературы

1. Соловьёв В.А. Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое // Российский химический журнал. 2003. Т. 47. № 3. С. 59-69.
2. Naylor P., Frorup M. Gravity-Stable Nitrogen Displacement of Oil // Materials of SPE Annual Technical Conference and Exhibition. San Antonio, Texas, USA. 1989. SPE-19641-MS. DOI: 10.2118/19641-MS.
3. Kantzas A., Chatzis I., Dullien F. Enhanced Oil Recovery by Inert Gas Injection // Materials of SPE Enhanced Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma, USA. 1988. SPE-17379-MS. DOI: 10.2118/17379-MS.
4. Craig F.F., Sanderlin J.L., Moore D.W., Geffen T.M. A Laboratory Study of Gravity Segregation in Frontal Drives // AIME Journal. 1957. Vol. 210. Issue 1. P. 275-282. DOI: 10.2118/676-G.
5. Huh D.G., Handy L.L. Comparison of Steady and Unsteady-State Flow of Gas and Foaming Solution in Porous Media // SPE Reservoir Engineering. 1989. Vol. 4. Issue 1. P. 77-84. DOI: 10.2118/15078-PA.
6. Yu H., Yang B., Xu G. Air Foam Injection for IOR: from Laboratory to Field Implementation in Zhongyuan Oilfield China // Improved Oil Recovery: Materials of SPE Symposium. Tulsa, Oklahoma, USA. 2008. SPE-113913-MS. DOI: 10.2118/113913-MS.
7. Zhang Li, Dong Li-quan, Zhang Kai Field Pilot of Air-Foam Injection Technique in the MALING Oil Field China // XINJIANG Geology. 2009. P. 85-88.
8. Поваров И.А., Ковалев А.Г., Кудинов В.И., Makeev Н.И. Интенсификация добычи нефти из обводненных нефтяных пластов путем попеременного нагнетания воды и газа // Нефтяное хозяйство. 1973. № 12. С. 25-28.

### References

1. Solovov V.A. Prirodnye gazovye gidraty kak potentsial'noe poleznoe iskopaemoe [Natural Gas Hydrates as a Potential Mineral]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal - Rossijskij Himicheskij Zhurnal*, 2003, Vol. 47, No. 3, pp. 59-69. [in Russian].
2. Naylor P., Frorup M. Gravity-Stable Nitrogen Displacement of Oil. *Materials of SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. San Antonio, Texas, USA, 1989, SPE-19641-MS. DOI: 10.2118/19641-MS.
3. Kantzas A., Chatzis I., Dullien F. Enhanced Oil Recovery by Inert Gas Injection. *Materials of SPE Enhanced Oil Recovery Symposium*. Tulsa, Oklahoma, USA, 1988, SPE-17379-MS. DOI: 10.2118/17379-MS.
4. Craig F.F., Sanderlin J.L., Moore D.W., Geffen T.M. A Laboratory Study of Gravity Segregation in Frontal Drives. *AIME Journal*, 1957, Vol. 210, Issue 1, pp. 275-282. DOI: 10.2118/676-G.
5. Huh D.G., Handy L.L. Comparison of Steady and Unsteady-State Flow of Gas and Foaming Solution in Porous Media. *SPE Reservoir Engineering*, 1989, Vol. 4, Issue 1, pp. 77-84. DOI: 10.2118/15078-PA.
6. Yu H., Yang B., Xu G. Air Foam Injection for IOR: from Laboratory to Field Implementation in Zhongyuan Oilfield China. *Materials of SPE Symposium «Improved Oil Recovery»*. Tulsa, Oklahoma, USA, 2008, SPE-113913-MS. DOI: 10.2118/113913-MS.
7. Zhang Li, Dong Li-quan, Zhang Kai Field Pilot of Air-Foam Injection Technique in the MALING Oil Field China. *XINJIANG Geology*, 2009, pp. 85-88. [in Chinese].
8. Povarov I.A., Kovalev A.G., Kudinov V.I., Makeev N.I. Intensifikatsiya dobychi nefiti iz obvodnennykh neftyanykh plastov putem poperemennogo

nagnetaniya vody i gaza [Stimulation of Oil Production from Flooded Oil Reservoirs by Alternating Water and Gas Injection]. *Neftyanoe khozyaistvo - Oil Industry*, 1973, No. 12, pp. 25-28. [in Russian].

**Авторы**

• Лихачева Наталья Валерьевна  
Российский государственный университет нефти  
и газа имени И.М. Губкина  
Аспирант  
Российская Федерация, 119991, г. Москва,  
пр. Ленинский, дом 65, корпус 1  
e-mail: likhacheva.natalia.v@gmail.com

• Христофоров Дмитрий Олегович  
Уфимский государственный нефтяной  
технический университет  
Аспирант  
Российская Федерация, 450064, г. Уфа,  
ул. Космонавтов, 1  
e-mail: 79991321600@yandex.ru

• Хлебникова Татьяна Дмитриевна, д-р хим. наук,  
профессор  
Уфимский государственный нефтяной  
технический университет  
Профессор кафедры «Прикладная экология»  
Российская Федерация, 450064, г. Уфа,  
ул. Космонавтов, 1  
e-mail: khlebnikovat@mail.ru

• Хамидуллина Инна Вадимовна, канд. техн. наук  
Бауманская инженерная школа № 1580  
Учитель химии  
Российская Федерация, 115419, г. Москва,  
ул. Стасовой, 8  
e-mail: khamidullina\_iv@mail.ru

**The Authors**

• Likhacheva Natalya V.  
National University of Oil and Gas  
«Gubkin University»  
Post-Graduate Student  
65/1, Leninsky ave., Moscow, 119991,  
Russian Federation  
e-mail: likhacheva.natalia.v@gmail.com

• Khristoforov Dmitry O.  
Ufa State Petroleum Technological University  
Post-Graduate Student  
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450064,  
Russian Federation  
e-mail: 79991321600@yandex.ru

• Khlebnikova Tatyana D., Doctor of Chemical  
Sciences, Professor  
Ufa State Petroleum Technological University  
Professor of Applied Ecology Department  
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450064,  
Russian Federation  
e-mail: khlebnikovat@mail.ru

• Khamidullina Inna V., Candidate of Engineering  
Sciences  
Bauman Engineering School No. 1580  
Chemistry Teacher  
8, Stasova str., Moscow, 115419,  
Russian Federation  
e-mail: khamidullina\_iv@mail.ru