

ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ

УДК 548.562+542.7

DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2018-2(39-49)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИТОРНО-ЗАМЕСТИТЕЛЬНОГО МЕТОДА
ДОБЫЧИ МЕТАНА ИЗ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ****В.Н. Хлебников, П.А. Гушин, С.В. Антонов, А.С. Мишин, Лян Мэн, И.В. Хамидуллина,
П.М. Зобов, Н.В. Лихачева, В.А. Винокуров***Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет)
имени И.М. Губкина, 119991, Москва, Ленинский просп., 65, Россия; Khlebnikov_2011@mail.ru*

Продолжено экспериментальное обоснование нового варианта метода добычи метана из гидратов с использованием его замещения на диоксид углерода в присутствии термодинамического ингибитора гидратообразования. Показано, что при изменении концентрации ингибитора меняются скорости разрушения гидрата метана, движения и прорыва газожидкостной смеси из метана, воды и ингибитора и значительно снижается скорость синтеза вторичного гидрата диоксида углерода. Ожидается, что в пористых средах при последовательной фильтрации раствора ингибитора и CO_2 будет иметь место авторегулирование процессов добычи метана и синтеза вторичного гидрата CO_2 .

Гидрат метана, добыча газа из гидратов, метод замещения, термодинамический ингибитор гидратообразования

**INHIBITION-REPLACEMENT METHANE RECOVERY FROM GAS HYDRATES:
AN EXPERIMENTAL STUDY****V.N. Khlebnikov, P.A. Gushchin, S.V. Antonov, A.S. Mishin, Liang Meng, I.V. Khamidullina,
P.M. Zobov, N.V. Likhacheva, V.A. Vinokurov***Gubkin Russian State Oil and Gas University,
65, Leninsky prosp., Moscow, 119991, Russia; Khlebnikov_2011@mail.ru*

The work continues experimental studies of a modified method for methane recovery from porous gas hydrate reservoirs by its replacement with carbon dioxide using thermodynamic inhibitors of hydrate formation. The experiments show that changes in inhibitor concentration affect the rates of methane hydrate dissociation, flow and penetration of fluid (methane + water + inhibitor mixture) through the reservoir, and secondary CO_2 hydrate synthesis. The processes of pore methane release and synthesis of secondary hydrated CO_2 by successive injection of inhibitors and CO_2 are expected to be self-regulated.

Methane hydrate, gas production from hydrates, replacement method, thermodynamic hydrate inhibitor

ВВЕДЕНИЕ

Гидраты природного газа являются перспективным источником углеводородов [Кузнецов и др., 2003; Соловьев, 2003], основные запасы гидратов находятся в акваториях морей, однако значительные их запасы есть и на суше [Соловьев, 2003; Якушев и др., 2003]. В настоящее время ведутся обширные исследования свойств гидратов и методов добычи природного газа из газогидратных пластов [DOE, 2015; Gang, Sen, 2015]. Предложено несколько способов разработки запасов газа газовых гидратов: депрессионный (понижение пластового давления ниже равновесного); тепловой (повышение пластовой температуры выше равновесной); депрессионно-тепловой; ингибиторный (закачка в пласт термодинамических ингибиторов

гидратообразования); метод замещения метана в гидрате на диоксид углерода [Gang, Sen, 2015]. Низкая эффективность депрессионного, теплового, депрессионно-теплого и ингибиторного методов связана со значительным поглощением тепла при диссоциации гидрата метана и с низкой теплопроводностью гидратсодержащей породы пласта. Охлаждение пласта замедляет процесс выделения метана из гидрата, а низкая теплопроводность не позволяет быстро компенсировать снижение температуры в зоне, где происходит разложение гидрата метана. Все методы, основанные на разрушении гидрата природного газа, могут привести к потере устойчивости пластов (например, морского дна).

В методе замещения эндотермичность диссоциации гидрата метана компенсируется тепловым эффектом образования гидрата диоксида углерода. При этом потери устойчивости породы не ожидается, так как твердый гидрат в породе залежи сохраняется. Кроме того, метод замещения позволяет осуществлять захоронение техногенного диоксида углерода (парникового газа) в виде гидрата.

Основной недостаток метода замещения заключается в низкой скорости замещения метана в гидрате на диоксид углерода. В этом методе рекомендуется использовать смеси диоксида углерода и азота [Liao et al., 2013; Gang, Sen, 2015]. Однако, по данным работы [Zhou et al., 2015], наличие азота в смеси с CO_2 замедляет процесс замещения метана на диоксид углерода, так как включение малых молекул азота в гидрат повышает степень заполнения ячеек в структуре гидрата, что снижает скорость диффузии молекул газов. По данным [Zhou et al., 2008], наиболее высокая скорость конверсии гидрата CH_4 в гидрат диоксида углерода наблюдается при использовании эмульсии жидкой углекислоты в качестве замещающего агента. Получение эмульсии жидкой углекислоты требует интенсивного перемешивания и применения поверхностно-активного вещества (стабилизатора эмульсии), что усложняет и удорожает технологию добычи метана. Эмульсии содержат достаточно крупные дисперсные частицы, поэтому способны проникать только в крупные поры и трещины пластов [Котенев, Андреев, 2004]. Гидратные пласты обычно имеют очень низкую проницаемость [Gang, Sen, 2015], поэтому эффективнее использовать CO_2 в газообразной форме, а не в жидкой (меньше вязкость) и не в виде эмульсии.

В [Khlebnikov et al., 2016] предложен новый вариант заместительного метода добычи гидратного метана (ингибиторно-заместительный метод), основанный на замене медленного процесса замещения метана в твердом гидрате на диоксид углерода на два быстрых процесса: разрушение гидрата метана под действием термодинамического ингибитора и синтез более стабильного вторичного гидрата метана в присутствии термодинамического ингибитора. В настоящей работе продолжено экспериментальное исследование ингибиторно-заместительного метода добычи метана. Результаты первых экспериментов по обоснованию нового варианта метода добычи метана представлены в [Хлебников и др., 2016; Khlebnikov et al., 2016].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Подготовка моделей пласта. В качестве моделей гидратного пласта были использованы насыпные пористые среды из молотого мелкого речного песка. Данный материал содержит кварцевые и глинистые минералы, т. е. подобен полимиктовой породе, входящей в состав пластов с природными

газовыми гидратами. Для регулирования проницаемости моделей пласта использовано смешение разных фракций размоленного песка, которые были получены гравитационным разделением в воде. Корпуса моделей пласта представляли собой трубы из нержавеющей стали с нанесенной на внутреннюю поверхность винтовой нарезкой. Длина корпусов моделей пласта 35 см, диаметр 3 см.

Модели пласта насыщались свежеприготовленной дистиллированной водой (под вакуумом), поровый объем (п.о.) определялся весовым методом. Для создания связанной воды использован метод выдувания. Водонасыщенные модели пласта были размещены вертикально, газ (воздух) подавался сверху и вытеснял воду. Периодически направление движения воздуха менялось, для чего переворачивались модели пласта. Водонасыщенность измерялась весовым методом.

Синтез гидрата метана в моделях пласта. Подготовка моделей пласта к синтезу гидрата метана включала следующие стадии.

1. Готовые модели пласта с заданной газонасыщенностью замораживали до $-15...-20^\circ\text{C}$ на 10–12 ч (не менее), затем из них быстро откачивали воздух, модели прогревали до комнатной температуры и присоединяли к установке. Замораживание–размораживание модели пласта способствует уменьшению времени начала гидратообразования, так как позволяет использовать эффект “памяти воды” [Булейко, Григорьев, 2016].

2. Модель пласта была прогрета до комнатной температуры и медленно заполнена CH_4 до требуемого давления.

В экспериментах использована модифицированная фильтрационная установка УИК-5, программное обеспечение которой позволяло поддерживать в системе постоянное заданное давление или фильтровать флюид с постоянной скоростью, в режиме реального времени измерять параметры опыта (давление, перепад давления, температуру, уровни в сепараторе-измерителе, количество жидкости на выходе). Принципиальная схема установки приведена на рис. 1.

Количество флюидов на выходе измерялось с помощью ультразвукового сепаратора-измерителя. (Флюид – это газ и/или жидкость, которые фильтруются через модель пласта и которые содержит пористая среда.) На выходе из сепаратора-измерителя находилась сборная емкость (поршневая колонка), в которой собирались все флюиды. В подпоршневом пространстве сборной емкости находилась вода, которая постепенно выводилась из установки под давлением нагнетаемых флюидов. Количество воды на выходе установки измерялось в режиме реального времени с помощью весов с точностью до 0.01 г. Давление в установке поддерживалось клапаном противодействия с точностью до 0.001 МПа.

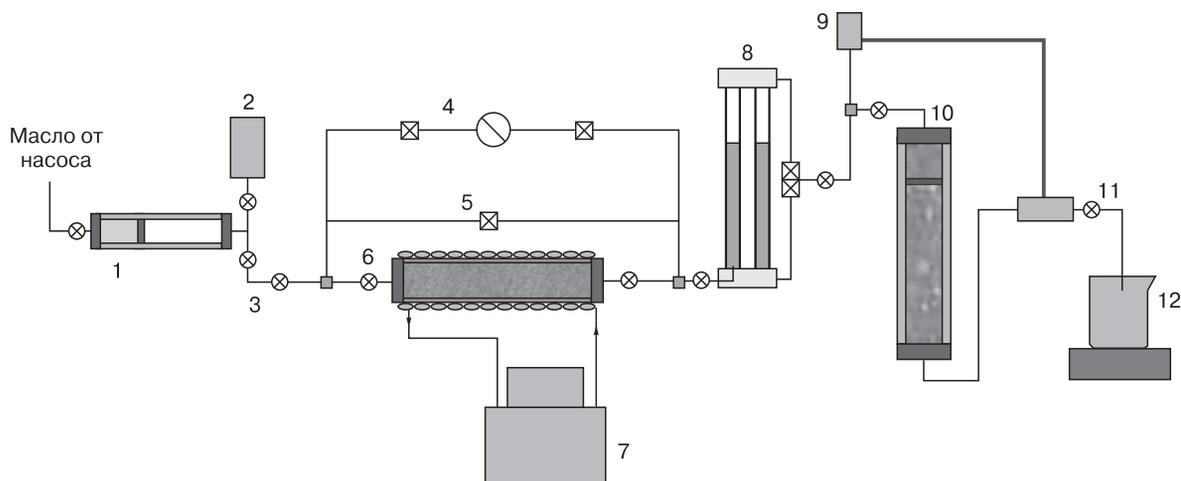


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 – поршневая колонка с флюидом (CH_4 , раствором метанола или CO_2); 2 – управляющий насосом датчик давления; 3 – вентили высокого давления; 4 – дифманометр; 5 – пневматические клапаны; 6 – модель пласта с рубашкой охлаждения; 7 – криостат-термостат; 8 – ультразвуковой сепаратор-измеритель; 9 – датчик давления клапана противодействия; 10 – выкидная емкость (поршневая); 11 – клапан противодействия; 12 – аналитические весы с приемным стаканом.

Подготовка к эксперименту заключалась в синтезе гидрата метана в пористой среде. Подача газа при синтезе метана осуществлялась через вход и выход модели пласта (т. е. с двух сторон). Объем поглощенного газа определялся по количеству вазелинового масла (закаченного в подпоршневое пространство колонки с газом), необходимого для поддержания заданного давления в модели пласта. При этом установка работала в режиме “поддержания постоянного давления”, и счетчик насоса измерял количество поданного в модель газа. До синтеза гидрата метана (при комнатной температуре) и после завершения синтеза (при температуре опыта) через модель пласта фильтровался газ для оценки ее проницаемости для газа с гидратом метана. Были использованы литературные данные о вязкости метана и диоксида углерода [Загорученко, Журавлев, 1969; Алтунин, 1975].

Охлаждение модели пласта осуществлялось жидкостным криостатом-термостатом. Охлаждающая жидкость (тосол) подавалась по шлангу, которым была плотно обмотана модель пласта. Измерение температуры осуществлялось платиновым термометром-сопротивлением, закрепленным на поверхности модели пласта. Через модель пласта прокачивались флюиды (метан, растворы ингибиторов гидратообразования, диоксид углерода) с помощью поршневых колонок. По окончании опытов обычно проводилось термическое разрушение гидратов газа с измерением количества выделившегося газа на выходе (с помощью системы поддержания пластового давления и весов).

Газонасыщенность моделей пласта оценивалась по материальному балансу, считая объем, за-

нимаемый гидратами, равным объему исходной воды. Расчет количества газов осуществлялся по уравнению идеальных газов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Обоснование нового метода добычи метана из природных гидратов. Наиболее перспективным методом добычи гидратного метана является метод замещения метана на диоксид углерода. Основная причина низкой эффективности этого метода заключается в малой скорости обменного процесса. Необходимо увеличить скорость (и глубину) диссоциации гидрата метана при сохранении достаточно высокой степени замещения в пласте гидрата метана на гидрат диоксида углерода.

Основная идея нового варианта метода замещения заключается в том, что медленный процесс замещения метана на диоксид углерода в твердой гидратной фазе заменяется на совокупность двух быстрых процессов: 1) процесс разрушения гидрата метана под действием ингибитора гидратообразования с высвобождением метана и воды; 2) процесс синтеза вторичного гидрата из CO_2 и свободной воды. Таким образом, предполагается использовать различную устойчивость гидратов метана и CO_2 в присутствии ингибитора гидратообразования [Haghighi, 2009], т. е. новый вариант метода замещения можно определить как ингибиторно-заместительный метод добычи метана из гидратов.

Можно ожидать, что в пласте будут происходить саморегулирующиеся процессы. Если кон-

центрации термодинамического ингибитора выше значения, при котором гидрат диоксида углерода устойчив в текущих термобарических условиях, то идет только процесс разложения гидрата метана с выделением газа и воды. При этом за счет отрицательного теплового эффекта разложения гидрата метана происходит охлаждение зоны пласта. Выделение свободного газа повышает давление в пласте, гидратная вода разбавляет (снижает концентрацию) термодинамического ингибитора, т. е. происходит повышение стабильности гидрата диоксида углерода. Синтез гидрата диоксида углерода приводит к выделению тепла, а также связывает свободную воду. Это повышает температуру зоны пласта, подвергнутого воздействию, и концентрацию термодинамического ингибитора, т. е. процесс синтеза гидрата диоксида углерода замедляется. Саморегулирование процесса добычи метана будет происходить за счет одновременного течения данных разнонаправленных процессов.

2. Моделирование отдельных стадий ингибиторно-заместительного метода. Первоначально было проведено моделирование стадии разрушения гидрата метана в пористой среде под действием раствора метанола и стадии синтеза вторичного гидрата CO_2 в присутствии раствора метанола [Хлебников и др., 2016; Khlebnikov et al., 2016].

Результаты опыта 21/13 (табл. 1). В опыте моделировали разрушение гидрата метана в пористой среде при закачивании 30%-го раствора метанола. Выбор концентрации раствора метанола обусловлен следующим. Гидратные пласты обычно имеют крайне низкую проницаемость, поэтому вначале необходимо создать в пласте каналы фильтрации для флюидов. При закачивании 100%-го спирта в пласт будет происходить разложение гидрата метана с образованием свободной гидратной воды, которая быстро разбавит ингиби-

тор. Поэтому в эксперименте использовали не 100%-й метанол, а его разбавленный 30%-й 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^3 гидрата метана.

В модели пласта, подготовленной по описанной методике, был синтезирован гидрат метана, содержащий 0.3336 моль газа. Фильтрация метана показала, что гидрат метана уменьшил проницаемость модели пласта до $0.000\ 067 \text{ мкм}^2$, и из-за опасности полного закупоривания пористой среды закачка газа была прекращена.

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 имеет сложный характер. Первоначально величина перепада давления возрастает, затем при достижении максимума наблюдается ее постоянное снижение, что указывает на быстрое разрушение гидрата метана в пористой среде.

По мере роста степени диссоциации гидрата скорость выделения метана замедляется, что связано как с уменьшением его количества в системе, так и с разбавлением раствора метанола гидратной водой. Всего за 19 ч из модели пласта выделилось 0.2268 моль CH_4 , т. е. большая часть гидрата метана диссоциировала.

Модель пласта поглотила $0.3226 + 0.0110 = 0.3346$ моль CH_4 , а из модели пласта выделилось $0.2038 + 0.1185 = 0.3223$ моль CH_4 (см. табл. 1). Различие между результатами объясняется уменьшением газонасыщенности модели пласта в ходе эксперимента и растворением части метана в метанольном растворе.

Таблица 1. Характеристика модели пласта, условия проведения и результаты опыта 21/13

Операция	Время, ч	Объем закачки, п.о.	Изменение количества метана в модели, моль	Максимальный перепад давления, МПа	Перепад давления, МПа	Скорость фильтрации, мл/ч	Температура, °С	Давление, МПа
Создание остаточной водонасыщенности (выдувание)	2.25	–	–	–	0.0080–0.0096	–	27.0	0.10
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	19.0	2.20	–0.2068	0.2070	0.0301	6.0	0.66–0.77	6.42
Термическое разложение гидрата	1.0	–	–0.1185	–	–	–	0.66–22.5	6.42

Примечание. Модель пласта: пористая среда – молотый речной песок. Проницаемость по газу 1.36 мкм^2 ; поровый объем 78.5 мл; длина 34.5 см; диаметр 3.0 см; насыщающая жидкость – дистиллированная вода; начальная водонасыщенность 64.7 %. П.о. – поровый объем.

Таблица 2. Характеристика модели пласта, условия проведения и результаты опыта 22/13

Операция	Время, ч	Объем закачки, п.о.	Изменение количества газа, моль	Максимальный перепад давления, МПа	Перепад давления, МПа	Скорость фильтрации, мл/ч	Температура, °С	Давление, МПа
Насыщение 5%-м раствором метанола	–	1.0+1.03	–	–	0.0040	43.4	23.0	2.10
Фильтрация газообразного CO ₂	–	1.68	–	–	0.0039	24.7	23.6	3.30
Синтез гидрата CO ₂	21.5	–	+0.0876	–	–	–	0.95	3.28
Фильтрация CO ₂	23.0	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

Примечание. Модель пласта: пористая среда – молотый речной песок. Проницаемость по газу 2.01 мкм²; длина 34.5 см; диаметр 3.0 см; насыщающая жидкость – дистиллированная вода; начальная газонасыщенность 27 %; поровый объем 80.1 мл.

Результаты опыта 22/13 (табл. 2). Исследован синтез гидрата CO₂ в пористой среде в присутствии термодинамического ингибитора гидратообразования. В работе использован разбавленный 5%-й раствор метанола, т. е. моделировалась значительная степень разбавления ингибитора гидратной водой из гидрата метана. Синтез гидрата CO₂ в присутствии метанола начался и проходил очень быстро практически сразу после охлаждения модели пласта. Однако количество поглощенного диоксида углерода было значительно меньше (0.0876 моль), чем в аналогичных опытах по синтезу гидрата метана (см. табл. 1, 3). Первая причина этого заключается в высокой растворимости диоксида углерода в водной фазе (растворенный CO₂ также идет на образование гидрата). Вторая причина снижения количества гидрата диоксида углерода, по-видимому, заключается в повышении концентрации метанола в результате вовлечения части воды в состав гидрата. При переходе на фильтрацию диоксида углерода через модель пласта процесс синтеза гидрата CO₂ продолжался. На это указывали: поглощение диоксида углерода в модели пласта и скачок температуры из-за экзотермичности процесса образования гидрата. Количество поглощенного диоксида углерода оценивалось по разнице количества поданного в модель пласта и отобранного на выходе газа. Из-за скачков величины перепада давления в ходе фильтрации оценка оказалась грубой (при росте перепада давления сжимался газ в подающей колонке с газом).

Сравнение синтеза гидрата CO₂ в статических и динамических (фильтрация) условиях показывает важность движения флюидов для образования гидрата в пористой среде. По-видимому, в растворе, окружающем растущие частицы гидрата CO₂, 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 возобновляется. Третья причина замедления образования гидрата диоксида углерода в присутствии метанола заключается в локальном повышении концентрации термодинамического ингибитора на поверхности (или вблизи нее) растущих частиц гидрата газа.

Баланс по результатам термического разложения гидрата диоксида углерода показал надежность полученных данных. 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.

3. Изучение последовательной закачки растворов термодинамических ингибиторов (хлорида магния, метанола и этиленгликоля) и диоксида углерода в модель гидратного пласта. Было проведено новое исследование последовательной закачки растворов термодинамических ингибиторов и диоксида углерода в пористые среды, насыщенные гидратом метана (см. табл. 3). В ходе исследования менялись тип ингибитора, а также концентрация метанола в растворе. Качественно все опыты были подобны, поэтому подробно описан только один – опыт 8–13/16.

Описание опыта 8–13/16 (см. табл. 3, рис. 2, 3). Подготовка модели пласта к эксперименту, синтез гидрата метана, оценка проницаемости модели пласта с гидратом метана по газу и последующее снижение давления с 5.0 до 3.2 МПа были проведены по стандартной методике. Проницаемость модели пласта с гидратом составила около 0.11 мкм². Суммарно модель пласта поглотила 0.2541 + 0.0067 – 0.0220 = 0.2388 моль CH₄.

В модель пласта с гидратом метана закачивался 10%-й раствор метанола в дистиллированной воде (см. рис. 2). Закачка 10%-го раствора метанола сопровождалась быстрым разрушением гидрата метана, на что указывает значительное превышение скорости флюидов на выходе модели пласта над скоростью закачки раствора. Первоначально

Условия проведения и результаты экспериментов

Опыт	Проницаемость по газу, мкм ²	Операция	Время, ч	Объем за- качки, по.	Изменение количества газа, моль	Перепад давлени- я, МПа	Скорость фильтрации, мл/ч	Насыщен- ность жид- костью, %	Темпера- тура, °С	Дав- ление, МПа
1/15	1.185	Фильтрация метана	1.5	0.83	-	~0.0003	45	56.1	23.0	5.1
		Синтез гидрата метана	22.5	-	+0.2691	-	15*	56.1	1.25	5.1
		Фильтрация метана	2.7	1.0	+0.0327	0.06011	15-45	43.9	1.26	5.1
		Снижение давления	19.23	-	-0.0228	-	-	43.9	1.28	5.1→3.4
		Закачивание 44%-го метанола	2.8	0.57	-0.1739	0.0683	18	36.8	0.91	3.4
		Разрушение гидрата метана в статических условиях	14.73	-	-0.0831	-	-	44.8	1.16	
		Фильтрация CO ₂	4.53	0.83	+0.0948 -0.0502	0.0039	15		1.21	
2/15	1.087	Синтез гидрата CO ₂ в статических условиях	14.33	-	+0.0201	-	15	53.2	1.29	
		Фильтрация CO ₂	1.0	0.18	+0.0206 -0.0100	0.0012	15	53.9	1.23	
		Термическое разрушение газовых гидратов	5.73	-	-0.0448	-	-	-	1.10→22.7	3.4→3.5
		Фильтрация метана	1.3	0.73	-	~0.0004	45	55.7	21.5	5.1
		Синтез гидрата метана в статических условиях	20.67	-	+0.2737	-	15*	55.7	1.23	5.1
		Фильтрация метана	2.27	1.26	+0.0411	0.176	45	55.7	1.22	5.1
		Снижение давления	19.93	-	-0.0225**	-	-	55.7	1.22	5.1→3.4
23-3/16	2.56	Закачивание 50%-го этиленгликоля	9.7	0.60	-0.2512	0.0507	6	62.5	1.09	3.4
		Разрушение гидрата метана в статических условиях	12.3	-	-0.0129	-	-	58.1	1.21	
		Фильтрация CO ₂	4.3	0.83	+0.0969 -0.0508	0.0606	15	48.5	1.22	
		Синтез гидрата CO ₂ в статических условиях	~22	-	+0.0021	-	15	48.5	1.23	
		Фильтрация CO ₂	3.47	1.94	0.0291	0.0028/0.0546**	45	43.2	1.19	
		Термическое разрушение гидрата CO ₂	1.83	-	-0.0546	-	-	-	1.19→20.8	3.3
		Синтез гидрата метана в статических условиях	22	-	+0.2830	-	15*	55.6	1.36	5.0
		Фильтрация метана	0.83	0.44	-0.062	0.0164	45	55.6	1.39	5.0
		Снижение давления	1.5	-	-0.0402**	-	-	55.6	1.38	3.2
		Закачивание 10%-го раствора хлорида магния	5.08	0.31	-0.1598 (0.1813)***	0.0318/-0.02	6.0	73.2	1.18-1.31	
		Техническая пауза	0.5	-	-0	-	-	73.2	-	

8-12/16	Фильтрация CO ₂	15	2.61	+0.2995 -0.1933 (-0.2376)***	0.0185/-0.05	15	70.0	1.20-1.48
	Термическое разрушение гидрата метана	2.5	-	-0.2424	-	-	-	1.20-22.3
	Синтез гидрата метана в статических условиях	24.17	-	+0.2931	-	15*	45.4	1.24
	Фильтрация метана	1.5	0.82	+0.0012	-/0.0014	45	45.4	1.28
	Снижение давления	8.25	0.57	-0.0254	-	-	45.4	1.28
	Закачивание 20%-го раствора метанола	1.0	-	-0.1930 (-0.1632)**	0.0588/0.0195	6	19.5	1.13
	Техническая пауза (статическое разрушение гидрата метана)	21.08	3.81	-0.0418 (-0.0448)**	-	-	23.6	1.17
	Фильтрация CO ₂	2.17	-	+0.4095 -0.3398	0.105/0.0041	15	28.4	1.35
	Термическое разрушение гидрата метана	19.67	-	-0.1428	-	-	-	1.35-23.0
	Синтез гидрата метана в статических условиях	1.5	0.85	+0.2541	-	15*	-	1.43
8-13/16	Фильтрация метана	3.0	-	+0.0067	-/0.0006	45	45.4	1.41
	Снижение давления	16.6	1.24	-0.0220	-	-	-	1.41
	Закачивание 10%-го раствора метанола	2.0	-	+0.2515 (+0.2123)**	0.0384/0.0101	6	-	1.34-1.12
	Техническая пауза	26.0	4.91	-0.0040	-	-	23.6	1.12
	Фильтрация CO ₂	2.5	-	+0.5060 -0.2056	0.0236/0.0023- 0.0046	15*	-	1.15-1.61
	Термическое разрушение гидрата метана	22.0	-	-0.1454	-	-	-	1.29-22.7
	Синтез гидрата метана в статических условиях	0.5	0.27	+0.3207	-	15*	-	1.31
	Фильтрация метана	3.0	-	-0.0002	-	45	-	1.32
	Снижение давления	21.0	2.22 (по выходу 3.82 п.о.)	-0.0264**	-	-	-	1.30
	Закачивание 5%-го раствора метанола	3.0	-	-0.2160 (-0.1858)***	0.1117/0.0215	9	-	1.31-1.15
22/16	Техническая пауза	22.83	4.05	-	-	-	-	1.15-1.23
	Фильтрация CO ₂	2.0	-	+0.2616***	0.2426/0.2318	15	-	1.23-1.70
	Термическое разрушение гидрата метана	2.0	-	-0.2797	-	-	-	1.25-23.0

* Максимальная скорость закачивания метана.

** Определено расчетным путем.

*** С учетом изменения насыщенности пористой среды.

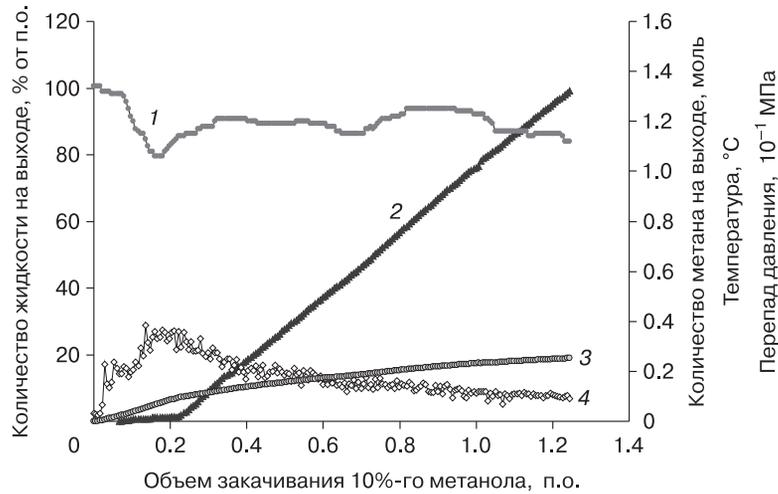


Рис. 2. Динамика закачивания 10%-го раствора метанола в пористую среду с гидратом метана (опыт 8–13/16).

1 – температура; 2 – количество жидкости на выходе модели пласта; 3 – количество метана на выходе; 4 – перепад давления.

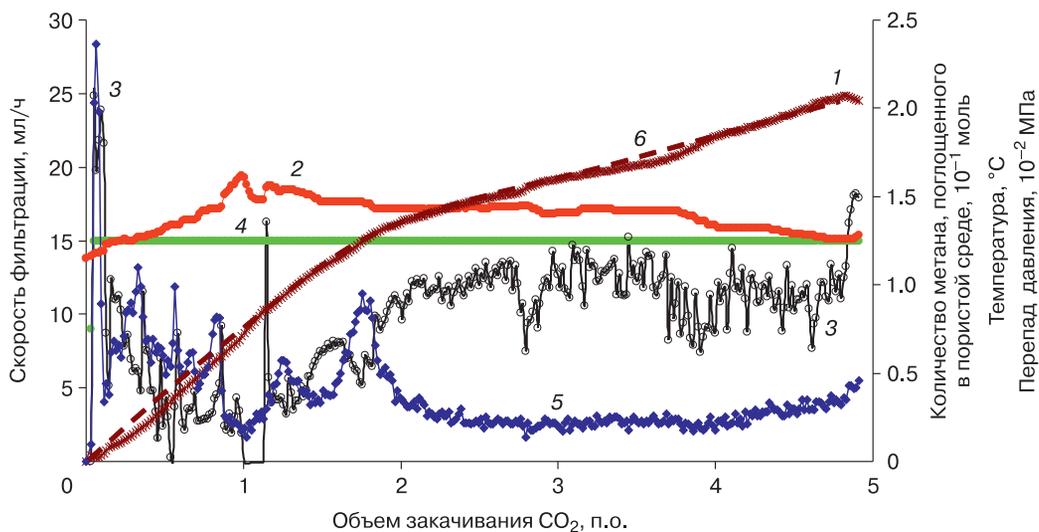


Рис. 3. Динамика фильтрации диоксида углерода в опыте 8–13/16.

1 – количество метана, поглощенного в пористой среде; 2 – температура; 3 – скорость флюидов на выходе модели пласта, 4 – скорость закачки; 5 – перепад давления; 6 – усредненная кривая, построенная по экспериментальным данным по поглощению метана.

перепад давления при закачивании раствора метанола увеличивался, что связано с быстрым разложением гидрата метана и выделением большого количества флюидов (воды и газа). После достижения максимального значения перепад давления только снижался.

При закачке раствора метанола вначале на выходе наблюдалось выделение газа, затем появилось немного жидкости. Прорыв жидкости (точнее, газожидкостной смеси) произошел после закачивания 0.23–0.24 п.о. раствора метанола, после чего на выходе наблюдалась смесь жидкости (смесь гидратной воды и метанола) и метана. Од-

новременно незначительно уменьшилась скорость выделения газа.

На разрушение гидрата метана указывает также некоторое понижение температуры в модели пласта. В конце этапа эксперимента по закачке раствора метанола скорость выделения флюидов и скорость закачивания раствора метанола сближаются, что связано с разрушением основного количества гидрата метана, содержащегося в пористой среде (см. табл. 3, рис. 2).

Из модели пласта выделилось 0.2515 моль CH_4 , с учетом замещения газообразного метана в модели пласта на метанольный раствор можно

оценить количество выделившегося гидратного метана в 0.2123 моль. Оценка степени разложения гидрата в пористой среде составила $0.2123 \cdot 100 / 0.2388 = 88.9\%$ (без учета метана, растворенного в закачиваемом растворе).

Закачивание диоксида углерода происходило при более низком перепаде давления, чем фильтрация водно-метанольного раствора (см. рис. 3). Отличительной особенностью фильтрации CO_2 является то, что скорость подачи газа больше, чем скорость его отбора, это указывает на синтез гидрата диоксида углерода в пористой среде. Всего в модель пласта было закачено 0.5060 моль CO_2 , а из модели пласта выделилось 0.2056 моль газа (с учетом изменения насыщенности пористой среды – 0.2188 моль). Таким образом, модель пласта поглотила $0.5060 - 0.2188 = 0.2872$ моль газа (оценка завышена, так как не учитывается растворение CO_2 в водно-метанольной смеси в модели пласта и сепараторе-измерителе). Степень замещения метана на диоксид углерода составила $0.2872 \cdot 100 / 0.2388 = 120\%$, т. е. гидрат метана в пористой среде эффективно замещается на гидрат диоксида углерода.

Высокую степень замещения метана на диоксид углерода подтверждает низкая проницаемость модели пласта для газа, которая составила 0.0015–0.0006 мкм², что значительно меньше, чем с гидратом метана (0.11 мкм²).

4. Оценка влияния типа и концентрации ингибиторов на процессы в пористых средах. Исследуемые модели пласта были достаточно близки по проницаемости и начальной водонасыщенности, опыты проводились при одинаковом давлении, что позволило использовать результаты экспериментов для оценки влияния концентрации и

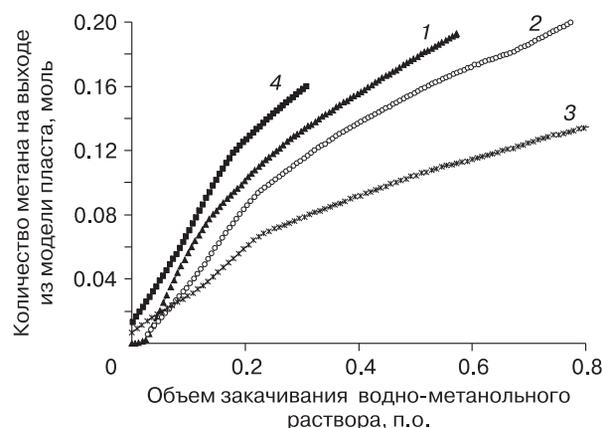


Рис. 4. Влияние концентрации и состава ингибитора на выделение метана при разрушении гидрата метана.

1 – 20%-й MeOH (опыт 8–12/16); 2 – 10%-й MeOH (опыт 8–13/16); 3 – 5%-й MeOH (опыт 22/16); 4 – 10%-й MgCl_2 (опыт 23–3/16).

типа ингибитора на скорость процесса разрушения гидрата, на процесс вытеснения из пористых сред жидкости и скорость поглощения диоксида углерода.

На начальном этапе эксперимента (при объеме закачивания раствора ингибитора 0.05–0.20 п.о.) зависимости выделения метана от объема закачивания имеют приблизительно линейный характер (рис. 4). Для оценки скорости выделения метана были использованы тангенсы угла наклона линейных участков (или близких к линейным участкам кривых) в координатах “количество метана – объем закачивания раствора ингибитора”, которые в дальнейшем будем именовать скоростью выделения метана. Данные рис. 5 показывают, что первоначально скорость выделения метана линейно увеличивается по мере роста концентрации метанола, а при концентрации метанола 20–44 % выходит на “плато”, т. е. перестает зависеть от концентрации ингибитора. При использовании 10%-го раствора хлорида магния и 50%-го этиленгликоля значения скорости выделения метана близки к максимальной скорости выделения метана при использовании концентрированного раствора метанола. Следовательно, при высоких концентрациях ингибиторов разложение гидрата метана зависит главным образом от площади поверхности раздела гидрат–раствор ингибитора и слабо зависит от его состава.

Прорыв жидкости (точнее, газожидкостной смеси) через модель пласта подтверждает ранее обнаруженную зависимость скорости выделения метана от объема закачивания раствора ингибитора (рис. 6). Уменьшение скорости разрушения гидрата метана (при низкой концентрации метанола) замедляет прорыв жидкости через модель

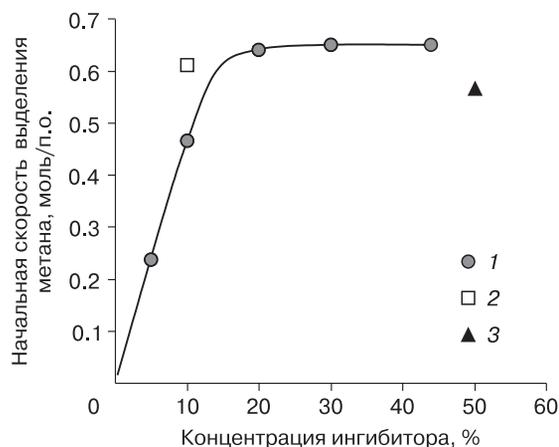


Рис. 5. Влияние концентрации и состава ингибитора на выделение метана из модели пласта при разрушении гидрата метана.

1 – MeOH; 2 – 10%-й MgCl_2 ; 3 – 50%-й этиленгликоль.

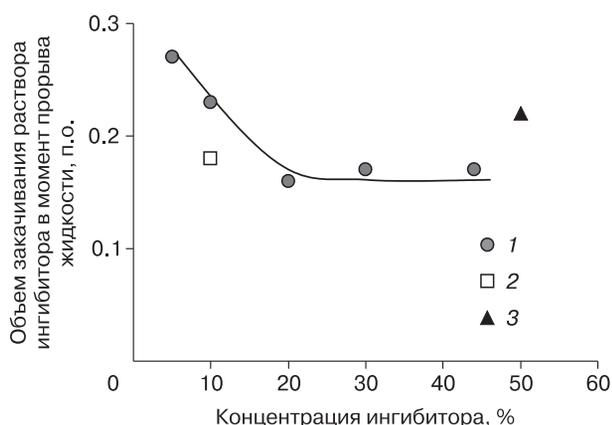


Рис. 6. Влияние концентрации и состава ингибитора на прорыв жидкости в модели пласта при разрушении гидрата метана.

1 – MeOH; 2 – 10%-й $MgCl_2$; 3 – 50%-й этиленгликоль.

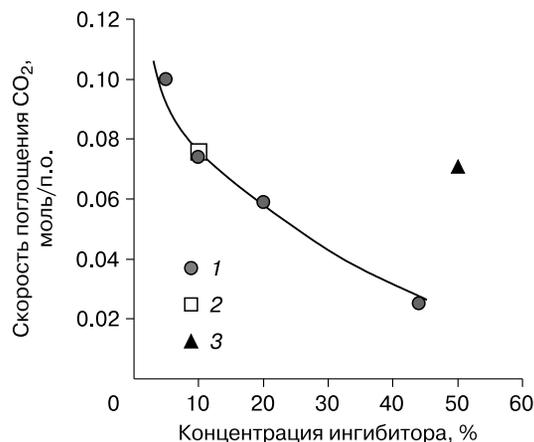


Рис. 7. Влияние концентрации раствора метанола на поглощение CO_2 пористыми средами (образование вторичного гидрата диоксида углерода).

1 – MeOH; 2 – 10%-й $MgCl_2$; 3 – 50%-й этиленгликоль.

пласта. При высокой концентрации ингибиторов (метанола и 10%-го хлорида магния) момент прорыва перестает зависеть от состава раствора ингибитора. Прорыв жидкости через модель пласта при использовании 50%-го этиленгликоля происходит позже, что объясняется его более высокой вязкостью.

Поглощение CO_2 при его закачивании в модель пласта складывается из растворения и синтеза гидрата диоксида углерода. Зависимость количества поглощенного CO_2 от объема закачивания диоксида углерода в интервале 0.5–2.0 п.о. носит линейный (или близкий к нему) характер и может быть использована для оценки скорости синтеза гидрата CO_2 . Зависимость скорости превращения диоксида углерода в гидрат от начальной концентрации и типа ингибитора представлена на рис. 7. Видно, что по мере роста концентрации метанола скорость поглощения CO_2 быстро снижается. Скорость поглощения CO_2 после закачивания 10%-го раствора хлорида магния и после закачивания 50%-го этиленгликоля близки к скорости синтеза гидрата CO_2 после закачивания 10 и 20%-го метанола соответственно.

Проведенный эксперимент по последовательной закачке раствора ингибитора CO_2 показал следующее.

- При высоких концентрациях ингибиторов скорость разрушения гидрата метана перестает зависеть от его концентрации и слабо зависит от типа ингибитора.

- Сравнение результатов опытов с 20–44%-м метанолом и 50%-м этиленгликолем (см. рис. 5–7) показывает, что применение раствора этиленгликоля вместо раствора метанола приводит к уменьшению скорости разрушения гидрата метана, за-

медлению прорыва газожидкостной смеси через пористую среду и ускоряет синтез гидрата CO_2 . По-видимому, полученные результаты объясняются различием в вязкости растворов ингибиторов.

- Прорыв жидкости (точнее, газожидкостной смеси) через пористую среду определяется скоростью разложения гидрата метана и ускоряется по мере ее роста. При высоких концентрациях метанола и хлорида магния момент прорыва не зависит от его концентрации.

- По совокупности свойств метанол представляется перспективным ингибитором в предлагаемом ингибиторно-заместительном методе добычи метана из гидратов. Он эффективен при разрушении гидратов, технологичен при использовании, имеет низкую стоимость и широко применяется в газовой промышленности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продолжено исследование нового варианта метода добычи метана из гидратов с использованием его замещения на диоксид углерода. В варианте метода замещения медленный процесс замещения метана на CO_2 в твердой гидратной фазе заменяется на совокупность двух быстрых процессов: разрушения гидрата метана под действием термодинамического ингибитора гидратообразования с высвобождением метана и воды и процесс синтеза вторичного гидрата из CO_2 и свободной воды. При этом используется различная термодинамическая устойчивость гидратов метана и CO_2 в присутствии спиртового ингибитора гидратообразования.

Показано, что при изменении концентрации ингибитора меняются скорости разрушения гид-

рата метана, движения и прорыва газожидкостной смеси из метана, воды и ингибитора и значительно снижается скорость синтеза вторичного гидрата CO_2 . Таким образом, заместительно-ингибиторный 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_2 будет иметь место авторегулирование процесса.

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

Литература

- Алтунин В.В.** Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Изд-во стандартов, 1975, 546 с.
Altunin, V.V., 1975. Thermal Properties of Carbon Dioxide. Izd. Standartov, Moscow, 546 pp. (in Russian)
- Булэйко В.М., Григорьев Б.А.** Исследование методами прецизионной адиабатической калориметрии влияния капиллярных эффектов на термодинамические свойства и кинетику процессов образования и разложения гидратов углеводородов алканового ряда // Тез. докл. Междунар. конф. "Фазовые превращения в углеводородных флюидах: теория и эксперимент" (Москва, 14–15 сент. 2016 г.). М., ИПНГ РАН; РГУ нефти и газа (НИУ), 2016, с. 35.
Buleiko, V.M., Grigoriev, B.A., 2016. High-precision adiabatic calorimetry as a way to study the capillary effect on thermodynamic properties and the kinetics of formation and dissociation of alkane hydrates, in: Phase Change in Hydrocarbon Fluids: Theory and Experiment, Abstracts, Intern. Conf. (Moscow, 14–15 September 2016), IPNG RAN; RSU of Oil and Gas, Moscow, p. 35. (in Russian)
- Загорученко В.А.** Теплофизические свойства газообразного и жидкого метана / В.А. Загорученко, А.М. Журавлев. М., Изд-во стандартов, 1969, 236 с.
Zagoruchenko, V.A., Zhuravlev, A.M., 1969. Thermal Properties of Gaseous and Liquid Methane. Izd. Standartov, Moscow, 236 pp. (in Russian)
- Котенев Ю.А., Андреев В.Е.** Исследование гидрофобных эмульсий. Сообщение 3. Исследование реологических и фильтрационных характеристик эмульсий на основе нефти девонских пластов // Башкир. хим. журн., 2004, т. 11, № 3, с. 54–58.
Kotenev, Yu.A., Andreev, V.E., 2004. Hydrophobic emulsions. Part 3. Rheological and filtration properties of emulsions based on oil from Devonian reservoirs. Bashkir. Khim. Zhurn. 11 (3), 54–58.
- Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В.** Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Рос. хим. журн., 2003, т. XLVII, № 3, с. 5–18.
Kuznetsov, F.A., Istomin, V.A., Rodionova, T.V., 2003. Gas hydrates: historic background, modern state, and prospects. Ros. Khim. Zhurn. XLVII (3), 5–18.
- Соловьев В.А.** Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое // Там же, с. 59–69.
Soloviev, V.A., 2003. Natural gas hydrates as potential hydrocarbon resources. Ros. Khim. Zhurn. XLVII (3), 59–69.
- Хлебников В.Н., Антонов С.В., Мишин А.С. и др.** Новый вариант заместительно-ингибиторного метода добычи гидратного метана // Актуальные пробл. нефти и газа, 2016, № 2 (14). – URL: http://www.oilgasjournal.ru/issue_14/khlebnikov.pdf (дата обращения: 30.12.2016).
Khlebnikov, V.N., Antonov, S.V., Mishin, A.S., Bakulin, D.A., Khamidullina, I.V., Liang Meng, Vinokurov, V.A., Gushchin, P.A., 2016. The replacement method of methane production from hydrates: A new modification. Aktualnye Probl. Nefti i Gaza 14 (2).
- Якушев В.С., Перлова Е.В., Махонина Н.А. и др.** Газовые гидраты в отложениях материков и островов // Рос. хим. журн., 2003, т. XLVII, № 3, с. 80–90.
Yakushev, V.S., Perlova, E.V., Makhonina, N.A., Chuvilin, E.M., Kozlova, E.V., 2003. Gas hydrates in continental and island deposits. Ros. Khim. Zhurn. XLVII (3), 80–90.
- DOE.** Researchers Publications and Presentations of DOE Supported Methane Hydrate R&D 1999–2015, 2015, 282 p. – URL: <http://www.netl.doe.gov/file%20library/research/oil-gas/methane%20hydrates/MHBibliography.pdf>.
- Gang, X.C., Sen, L.X.** Research progress on methane production from natural gas hydrates // RSC Advances, 2015, vol. 5, No. 67, p. 54672–54699.
- Haghighi, H.** Phase equilibria modelling of petroleum reservoir fluids containing water, hydrate inhibitors and electrolyte solutions: Ph. D Dissertation. Great Britain, Edinburgh, Heriot-Watt Univ., Instit. of Petroleum Eng., 2009, 198 p.
- Khlebnikov, V.N., Antonov, S.V., Mishin, A.S., et al.** A new method for the replacement of CH_4 with CO_2 in natural gas hydrate production // Natural Gas Industry, 2016, vol. 36, No. 7, p. 40–47.
- Liao, Z., Guo, X., Li, Z., et al.** Experimental studies on the replacement of CH_4 hydrates with non-hydrocarbon gases // J. Petrochem. Univ., 2013, vol. 26, No. 4, p. 1–5.
- Zhou, X., Fan, S., Liang, D., Du, J.** Replacement of methane from quartz sand-bearing hydrate with carbon dioxide-in-water emulsion // Energy and Fuels, 2008, vol. 22, No. 3, p. 1759–1764.
- Zhou, X., Liang, D., Liang, S., et al.** Recovering CH_4 from natural gas hydrates with the injection of CO_2 - N_2 gas mixtures // Energy and Fuels, 2015, vol. 29, No. 2, p. 1099–1106.

*Поступила в редакцию
4 марта 2016 г.*