

Станислав Леонидович БОРОДИН<sup>1</sup>

Денис Сергеевич БЕЛЬСКИХ<sup>2</sup>

УДК 553.98:536.42

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ, СВЯЗАННЫХ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ МЕТАНА ИЗ ГИДРАТОСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ<sup>\*</sup>

<sup>1</sup> кандидат физико-математических наук, научный сотрудник,  
Тюменский филиал Института теоретической  
и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН  
borodin@ikz.ru

<sup>2</sup> аспирант, Тюменский государственный университет  
bedeser@yandex.ru

### Аннотация

В ближайшие несколько десятков лет вследствие истощения традиционных газовых месторождений может встать вопрос об использовании альтернативных источников природного газа, таких как газогидратные месторождения. Параллельно с этим имеется проблема наличия парникового эффекта, которая постоянно усугубляется в связи с увеличением выбросов углекислого газа в атмосферу. При этом углекислый газ может замещать собой метан в газовых гидратах и оставаться в пласте в стабильном гидратном состоянии. Поэтому имеющиеся захоронения гидратов являются не только потенциальными источниками энергоносителя, но и могут позволить произвести секвестрацию (захоронение) углекислого газа с одновременной добычей метана.

В статье рассматриваются несколько классических подходов к добыче газа из его гидрата: депрессионный подход (снижение давления), термический (повышение

\* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-31-00069.

**Цитирование:** Бородин С. Л. Современное состояние исследований, связанных с извлечением метана из гидратосодержащей пористой среды / С. Л. Бородин, Д. С. Бельских // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2018. Том 4. № 4. С. 131-147.

DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-4-131-147

температуры), а также использование ингибиторов. Проведен обзор лабораторного и практического опыта их применения, кратко описаны их преимущества и недостатки. Далее изучен наиболее перспективный на данный момент метод замещения для одновременного захоронения парникового газа и получения энергоносителя. В работе были рассмотрены результаты его использования в лабораторных условиях и единственное на данный момент применение на практике. Для метода замещения показано преимущество использования смеси азота и углекислого газа, которая существенно повышает степень извлечения метана из его гидратов, что и было опробовано на первой скважине, использующей данный метод. По сравнению с прошлыми работами, в которых проводился обзор в данной области, были изучены дополнительные исследования, связанные с методом замещения метана углекислым газом в гидратах, проведенные за последние два года.

### **Ключевые слова**

Газовые гидраты, разложение гидратов, добыча газа, парниковый эффект, захоронение углекислого газа, метод замещения.

**DOI:** 10.21684/2411-7978-2018-4-4-131-147

### **Введение**

Согласно «BP Statistical Review of World Energy 2018», на конец 2017 г. количество мировых традиционных извлекаемых запасов природного газа — 193,5 трлн м<sup>3</sup> [7]. По данным «Resources to Reserves 2013», количество газа в газовых гидратах оценивается от 1 000 до 20 000 трлн м<sup>3</sup> [17]. Следовательно, при текущем уровне потребления природного газа в 3,68 трлн м<sup>3</sup> традиционных запасов хватит примерно на 50 лет, а гидратов — минимум на 250 лет. Таким образом, уже сегодня необходимо находить и просчитывать способы добычи газа из газовых гидратов, чтобы в будущем бесперебойно перейти с традиционного извлекаемого газа на гидратный, который позволит в течение продолжительного времени обеспечить жителей нашей планеты теплом и электроэнергией. Это время можно будет использовать для нахождения альтернативных источников энергии.

Целью данной статьи является обзор современного состояния исследований, связанных с извлечением метана из газогидратных месторождений, для определения наиболее эффективного метода добычи гидратного газа. Под эффективностью имеется в виду: высокий процент извлечения метана, высокая скорость извлечения, возможность захоронения парникового углекислого газа, наименьшие экономические и энергетические издержки.

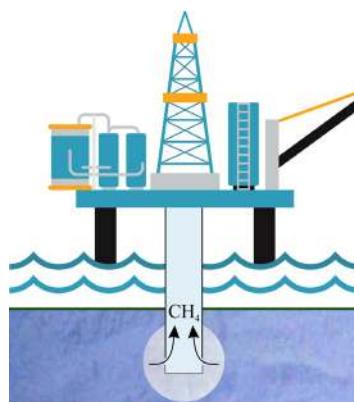
Классическими подходами, которые могут быть использованы для разложения гидратов и добычи метана из гидратосодержащих залежей, являются [9, 10]:

- уменьшение давления в пласте;
- повышение температуры в пласте;
- закачка ингибиторов.

Все эти подходы заключаются в том, что мы пытаемся сместить термодинамические условия в пласте из зоны стабильного существования гидратов природного газа, чтобы вызвать их разложение. Первые два способа изменяют сами условия, при которых существуют гидраты, а именно давление или температуру в залежи. Третий же способ изменяет кривую фазового равновесия гидратов таким образом, что изначальные давление и температура в залежи становятся нестабильными для существования газового гидрата.

### Уменьшение давления

Данный метод кратко описан в работе [1]. С технической стороны он предусматривает строительство нескольких скважин, в которых устанавливаются специализированные насосы, снижающие давление в продуктивном пласте, что приводит к диссоцииации гидратов метана. При этом диссоциация в основном происходит вблизи скважины, где пластовое давление снижается до уровня забойного (см. рис. 1). В этой области происходит снижение гидратонасыщенности, благодаря чему значительно увеличивается эффективная проницаемость пласта, что приводит к увеличению скорости распространения области пониженного давления от скважины. Весь процесс занимает длительный промежуток времени. Реакция диссоциации газовых гидратов является эндотермической, поэтому процесс останавливается, когда температура пласта становится равной температуре равновесного состояния гидратов при текущем давлении. Охлаждение системы происходит за счет плавления адсорбированной воды, испарения адсорбированных вод и газа с последующим их расширением от давления гидратообразования до давления системы [2]. Однако на поверхности гидрата может образовываться пленка изо льда или нового гидрата,



$$p_w < p_{eq}$$

Рис. 1. Схема метода уменьшения давления:

$p_w$  — давление на забое скважины;  
 $p_{eq}$  — равновесное давление разложения гидрата, соответствующее пластовой температуре

Fig. 1. Diagram of depressurization method:

$p_w$  is the well bottom pressure;  
 $p_{eq}$  is the equilibrium pressure of hydrate decomposition according to the reservoir temperature

таким образом он может оказаться в метастабильном состоянии. В таком виде без подвода тепла гидрат может существовать многие годы [13].

Согласно данным работы [21], в 2002 г. в Японии были проведены первые производственные испытания по добыче газовых гидратов на суше. Затем в 2004 г. в Восточном разломе Нанкай (Eastern Nankai Trough) под морским дном было подтверждено наличие значительных газогидратных залежей, а также оценены их физические свойства. Информация по свойствам залежи (давление, температура и проницаемость), полученная при первых наземных испытаниях в 2002 г., и данные, полученные в разломе Нанкай, совместно с результатами лабораторных и численных экспериментов подтвердили, что снижение давления — энергетически эффективный метод добычи газа из газовых гидратов и является более осуществимым, чем считалось ранее. Поэтому была сначала запланирована и в 2008 г. проведена тестовая добыча природного газа из его гидратов за счет снижения давления на Канадском прибрежном месторождении Маллик (Mallik) [6, 21]. В течение 6 дней было добыто 13 000 м<sup>3</sup> газа из скважины Mallik 2L-38. В целом тестовое получение газа признано его организаторами очень успешным: добывалось от 2 000 до 4 000 м<sup>3</sup> газа в день, при этом использовалась готовая техника по разработке газовых месторождений в зонах вечной мерзлоты. Однако основной из проблем при разработке месторождения оказалось большое количество песка, добываемого из скважины вместе с газом и водой. В работе [3] отмечено, что дальнейшие пробные испытания продолжились, и в 2013 г. в разломе Нанкай уже под морским дном было за 6 дней добыто 120 000 м<sup>3</sup> метана. Модельные расчеты цены добычи газа из гидратов в разломе Нанкай показывают, что она составит 420\$ за 1 000 м<sup>3</sup> газа. Для сравнения: в 2016 г. себестоимость добычи газа для компании «Газпром» составляла около 13\$ за 1 000 м<sup>3</sup> (без учета налогов) [5]. Таким образом, газ из газовых гидратов пока экономически серьезно проигрывает традиционно извлекаемому газу. Тем не менее традиционные запасы истощаются, поэтому Японией, Канадой, Китаем, а также другими странами ведутся перспективные исследования промышленной разработки газогидратных месторождений.

На основании 20-летнего опыта исследований разработки газогидратных месторождений способом снижения давления можно заключить, что данный способ является достаточно простым (возможно использование существующей техники по разработке газовых месторождений) и энергетически эффективным. Однако при этом возникают новые сложности (в частности, большое количество песка, который забивает добывающее оборудование), для преодоления которых необходимо развитие новых технологических и инженерных решений. Также объемы газа, добываемого из газогидратных месторождений, несущественны по сравнению с традиционными источниками, и их добыча в настоящее время экономически значительно более затратна.

### **Термическое воздействие**

Помимо снижения давления ниже равновесного к разложению гидратов также приводит повышение температуры выше равновесной (см. рис. 2), что вызыва-

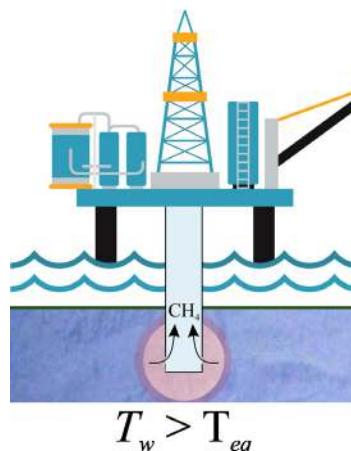


Рис. 2. Схема термического воздействия:

$T_w$  — температура на забое скважины;  
 $T_{eq}$  — равновесная температура разложения гидрата, соответствующая пластовому давлению

Fig. 2. Diagram of thermal impact:

$T_w$  is the well bottom temperature;  
 $T_{eq}$  is the equilibrium temperature of hydrate decomposition according to the reservoir pressure

ет выделение газа, который можно отобрать из залежи. При этом чем больше подводимая к гидрату тепловая мощность, тем меньше время его диссоциации. Также диссоциацию ускоряют другие виды энергетического воздействия на гидрат: акустические, электромагнитные и световые излучения, которые в конечном итоге преобразуются в тепло [2].

С помощью повышения температуры газ был добыт на скважине Mallik 5L-38 в Канаде за счет использования горячей воды в 2002 г. [6, 8]. Этот способ использовали благодаря наличию простого и надежного оборудования, способности сохранять необходимые температуру и давление в скважине, а также возможности решать проблемы, возникающие при использовании данного метода. Весь процесс (нагревание скважины циркулирующей горячей водой) проводился в течение примерно 5 дней, а первый газ, полученный разложением гидрата, был добыт спустя 2 часа после начала закачки горячей воды в систему. За 5 дней получено около 500 м<sup>3</sup> газа, при этом температура в скважине поддерживалась на уровне 52,5 °C. Согласно оценкам, добыча газа с использованием лишь термического воздействия достигает своего «потолка» в 1 000 м<sup>3</sup> спустя примерно 40 дней, после чего добыча практически прекращается.

Относительно термического метода в работе [3] отмечено, что среди различных методов, которые были применены в течение последних 20 лет, был испытан также метод подачи горячей воды. В результате получено, что этот метод требует больших энергозатрат: необходимо приблизительно четыре единицы традиционного газа метана для получения одной единицы метана из гидратосодержащей залежи.

Авторами данной работы было проведено математическое моделирование, написание расчетной программы (на основе собственного оригинального алго-

ритма) и численное исследование закачки теплого газа в гидратосодержащий пласт [4]. По результатам вычислений была отмечена невысокая степень разложения гидратов при таком воздействии даже при существенном увеличении температуры теплоносителя. Так, при закачке метана с температурой 40 °C за 2 месяца зона разложения гидратов составила менее 5 метров.

Отмечается [9], что у термического воздействия отсутствуют конкретные положительные стороны. Хотя теоретически такой подход действительно способствует разложению, в практической деятельности происходит быстрая потеря энергии теплоносителя. В целом этот подход обладает низкой эффективностью вследствие незначительного количества разлагаемого гидрата.

### Закачка ингибиторов

Ингибиторы гидратообразования — это вещества, которые при физическом контакте вызывают разложение гидратов. В настоящее время ингибиторы (метанол, водный раствор хлорида кальция, полиэтиленгликоль, пропиленгликоль) успешно используются в основном для предупреждения образования гидратов в скважинах и трубопроводах. Потенциально их можно закачивать в газогидратный пласт, с последующей добычей выделившегося газа (см. рис. 3).

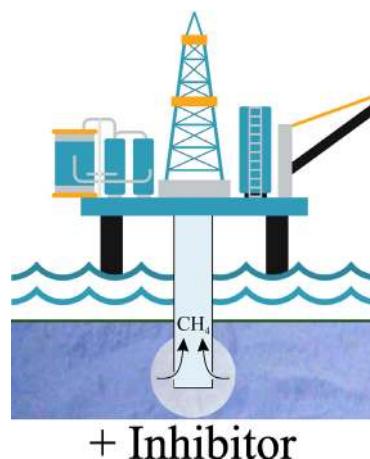


Рис. 3. Схема закачки ингибитора

Fig. 3. Diagram of inhibitor injection

На данный момент авторами не было найдено работ по практическому применению данного метода по добыче газа из гидратных месторождений. Ингибиторы эффективны при разложении газовых гидратов, но при закачке в пласт скелет пористой среды и сами гидраты будут препятствовать распространению ингибитора в залежи, таким образом область физического контакта, а соответственно, и область разложения гидратов, будет небольшой. Также может иметь место негативное воздействие на окружающую среду, что приведет к дополнительным экономическим издержкам.

### Метод замещения

В последнее десятилетие появилось множество экспериментальных и теоретических работ, связанных с более перспективным методом разработки газогидратных месторождений — замещением. При этом в гидратонасыщенную среду подается газ или смесь газов, молекулы которых вытесняют молекулы метана из кристаллической решетки гидрата, метан выделяется в виде свободного газа, а закачиваемый газ или смесь газов остаются в пласте в виде их гидратов. Данный процесс можно организовать двумя способами. Первый — закачать замещающий агент, подождать некоторое время, необходимое для замещения, и затем добывать выделившийся метан из одной и той же скважины (рис. 4а). Второй — закачивать замещающий агент через одну скважину, а добывать метан через другую, находящуюся на некотором удалении от первой (рис. 4б).

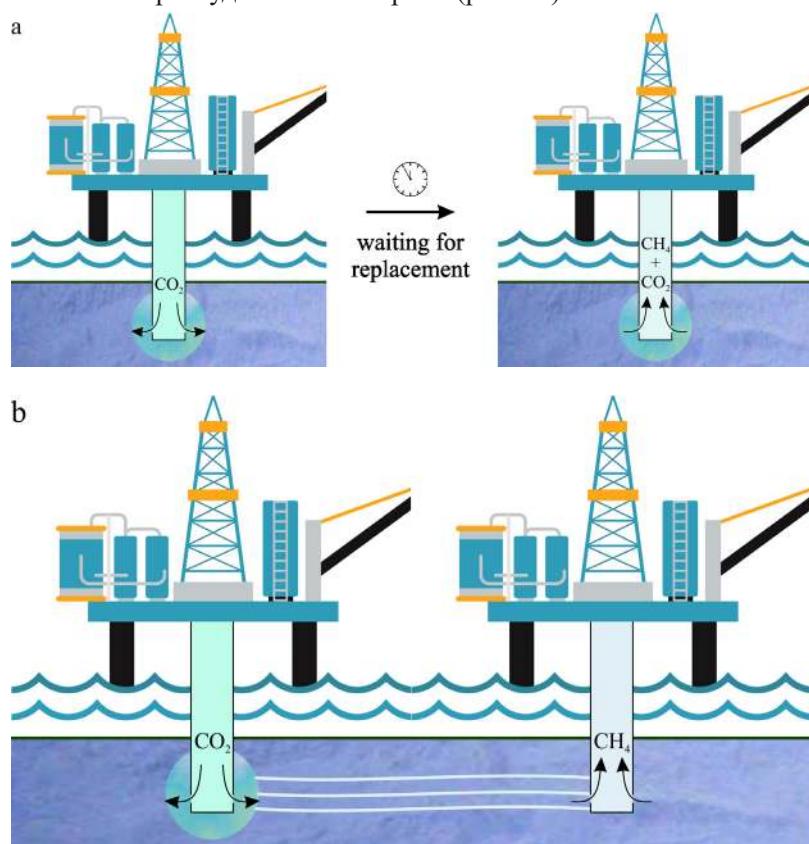


Рис. 4. Схема метода замещения:  
а — при закачке углекислого газа в пласт и с последующей добычей метана спустя некоторое время;  
б — при закачке углекислого газа на одной скважине и одновременной добыче метана на второй скважине

Fig. 4. Diagram of exchange method:  
a — during the injection of carbon dioxide into a reservoir and with subsequent extraction of methane after some time;  
b — during the injection of carbon dioxide into one well and simultaneously extracting methane from the second well

Особенности извлечения метана из его гидрата с помощью закачки диоксида углерода были экспериментально изучены [23] при различных давлениях закачки: 3,6 МПа, 4 МПа и 4,5 МПа. Эксперименты проводились в условиях, приближенных к тем, что имеются в зонах вечной мерзлоты, в частности ниже температуры замерзания воды. Результаты экспериментов показали, что при увеличении давления закачки диоксида углерода возрастает скорость и эффективность замещения. При  $T > 0$  °С скорость замещения была выше, чем при  $T < 0$  °С. Изменение количества замещенного  $\text{CH}_4$  больше на ранней стадии процесса, а спустя некоторое время эксперимента процесс замещения  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  в гидрате начинает постепенно замедляться.

В работе [12] показано, что увеличение давления закачиваемого углекислого газа увеличивает скорость замещения  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ . При этом повышение температуры в системе способствует разложению гидрата метана в целом. Наибольшая степень извлеченного метана в экспериментах составила 46,6% при самом высоком давлении закачки в 3,4 МПа и наибольшей температуре закачиваемого углекислого газа 281,2 К.

Добыча метана из его гидрата замещением углекислым газом с учетом термического воздействия была экспериментально исследована в работе [22]. Показано, что совместное воздействие на гидрат позволяет увеличить выход метана, по сравнению с использованием только метода замещения. При этом меньшая гидратонасыщенность (примерно 0,1) приводит к тому, что доступ к этим порам увеличивается, а термическое воздействие способствует разложению гидратов и появлению путей для контакта  $\text{CO}_2$  с более глубокими слоями гидрата  $\text{CH}_4$ . Также совместное использование замещения и термического воздействия привело к тому, что эффективность захоронения  $\text{CO}_2$  достигала 96,73%, а замещение — 79,71%, что говорит о преимуществе совместного подхода.

По результатам экспериментального исследования [20] было замечено, что скорость замещения метана в бинарной системе  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ , а также эффективность восстановления  $\text{CH}_4$  из его гидрата связаны с общим давлением системы и парциальным давлением компонент газовой фазы. При этом замещение в системе может происходить при таких условиях, когда парциальное давление  $\text{CH}_4$  ниже равновесного давления образования гидрата чистого метана, а парциальное давление  $\text{CO}_2$  выше равновесного давления образования гидрата чистого диоксида углерода. И чем ниже парциальное давление  $\text{CH}_4$ , тем выше скорость замещения и эффективность извлечения метана. При этом сам процесс замещения главным образом происходит в больших полостях гидрата метана, а эффективность замещения определяется тем, как происходит замещение в этих полостях. Большинство результатов было получено с помощью рамановской спектроскопии.

В работе [16] путем спектроскопического анализа было изучено явление процесса замещения, происходящее в структуре I (sI) и структуре II (sII) гидратов  $\text{CH}_4$  и его возможного применения для секвестрации  $\text{CO}_2$ . По сравнению с подходом, использующим чистого «гостя», где достигнута степень извлечения

в 64%, при использовании бинарной смеси  $N_2 + CO_2$  степень извлечения  $CH_4$  из гидрата структуры sI достигает намного более высокой величины в 85%. При этом применение смеси  $N_2 + CO_2$  исключает необходимость процесса разделения и дополнительной очистки  $CO_2$ . При наличии гидратов  $CH_4$  структуры sII наблюдается спонтанный структурный переход sII в sI во время процесса замещения и особенное для ячейки распределение «гостевых» молекул. Изменение размера решетки, вызванное таким структурным преобразованием, индуцирует некоторое уменьшение числа участков с малыми ячейками, что и приводит к значительному увеличению степени извлечения  $CH_4$ .

Впервые метод замещения был применен для получения газа на Аляске [18, 19] на тестовой скважине Ignik Sikumi #1 с января по май 2012 г. В скважину была закачана смесь общим объемом 6 100 м<sup>3</sup>, состоящая на 77,5% из  $N_2$  и на 22,5% из  $CO_2$ . После прохождения нескольких фаз в скважине обратно было получено 70% изначального объема  $N_2$  и 40% закачанного  $CO_2$ . За все время добычи было извлечено 24 200 м<sup>3</sup> чистого метана.

Механическая стабильность гидратов была исследована в работе [14]. Так, механические свойства смешанных гидратов (гидрат метана и гидрат диоксида углерода) сильно зависели от объемного соотношения гидрата  $CO_2$ , при этом предел прочности и модуль упругости увеличиваются с увеличением объема гидрата  $CO_2$ . Предел прочности смешанных гидратов также увеличивается с увеличением ограничивающего давления, но уменьшается с дальнейшим увеличением ограничивающего давления более 5 МПа. Оба параметра (предел прочности и модуль упругости) увеличиваются при температурах ниже нуля градусов, и все образцы размягчались при приближении температуры к точке плавления льда. Также смешанные гидраты демонстрируют более высокие параметры при более высоких скоростях деформации. Сила сцепления в смешанных гидратах также увеличивается с увеличением объемного соотношения гидрата  $CO_2$ , а угол внутреннего трения слегка уменьшается. На основании результатов исследования [14] можно заключить, что при замещении обеспечивается механическая стабильность гидратной залежи.

Энергетическая эффективность процесса получения энергии за счет сжигания метана, полученного путем замещения выбросами углекислого газа и азота с электростанции, была оценена в работе [11]. При этом в пласте сначала происходит термическое разложение гидратов за счет высокой температуры закачиваемой смеси углекислого газа и азота, а затем процесс замещения. В результате образуется смесь  $CH_4-CO_2-N_2$ . Далее с помощью мембранны азот удаляется, и полученная смесь  $CH_4-CO_2$  отправляется на электростанцию для последующего сжигания. С помощью расчетов в специальном симуляторе Aspen Plus при давлениях закачки от 5 до 16 МПа было получено, что процент извлечения метана от 19,9 до 56,2%, удельные энергетические затраты на весь процесс добычи 1 кг метана составляли 2,15-1,05 кВт·ч/кг, а коэффициент энергетической рентабельности (EROI) находился в диапазоне от 7,2 до 14,7, что существенно выше единицы. Для сравнения, у нефти и газа от 11 до 18 (2005 г.), а у ядерной

энергии от 5 до 15 [15]. По итогам работы [11] авторами сделан вывод, что энергетическая эффективность разработки газогидратных месторождений описанным выше способом может быть значительно улучшена путем увеличения давления закачки на 5-10 МПа.

Анализ исследований метода замещения показал его высокую эффективность, особенно при использовании смеси газов  $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ . Эффективность замещения возрастает при увеличении давления и температуры закачки. Благодаря замещению также сохраняется механическая устойчивость пористой среды. Одновременно происходит эндотермическое выделение метана и экзотермическое поглощение углекислого газа и азота, поэтому имеет место достаточный термостатический эффект.

Одним из главных преимуществ такого подхода называют возможность захоронения углекислого газа в виде его гидрата. Считается, что это поможет уменьшить парниковый эффект за счет снижения выбросов углекислого газа в атмосферу. Однако, несмотря на теоретическую и практическую возможность данного подхода, его широкому использованию мешают его недостаточная на данный момент изученность и невысокая скорость реакции, которой требуются десятки часов для вытеснения достаточного количества метана.

### **Выводы**

Проведен обзор современного состояния исследований, связанных с извлечением метана из газогидратных месторождений. Рассмотрены депрессионный, термический подходы извлечения метана, закачка ингибитора, а также замещение метана в гидрате углекислым газом или смесью углекислого газа и азота. В результате можно сделать следующие выводы:

1. Депрессионный метод последовательно и успешно исследуется на протяжении последних 20 лет. Он является достаточно простым (возможно использование существующей техники по разработке газовых месторождений) и энергетически эффективным. Однако при разработке газогидратных месторождений возникают новые сложности (в частности, большое количество попутного песка), для преодоления которых необходимо развитие новых решений. Объемы газа, добываемого из газогидратных месторождений, несущественны по сравнению с традиционными источниками, и при текущем уровне технологий и объемах добычи их извлечение является экономически значительно более затратным.
2. Термический метод признан малоэффективным для практического применения по причине незначительного количества разлагаемого гидрата. Однако он достаточно эффективен в комбинации с методом замещения.
3. Авторами не было найдено работ, посвященных закачке ингибитора, но общие соображения позволяют предположить, что объем разложения гидратов в пласте будет небольшим вследствие небольшой области физического контакта с ингибитором. Также может иметь место негативное воздействие на окружающую среду, что приведет к дополнительным экономическим издержкам.

4. Замещение активно исследуется на протяжении последних 10 лет. Оно признано наиболее эффективным, так как позволяет обеспечивать успешную добычу метана из газогидратных месторождений и захоронение парникового углекислого газа. При этом наибольший процент извлечения метана наблюдается при закачке в пласт смеси углекислого газа и азота. Как дополнительный плюс следует отметить, что замещение можно комбинировать с депрессионным и термическим воздействиями. Наиболее перспективным для исследования и дальнейшего применения авторам видится следующий комбинированный метод по получению энергии и захоронению попутно образующегося парникового углекислого газа. Сначала через первую скважину в пласт с электростанции закачивается горячая смесь углекислого газа и азота, образовавшаяся в результате сгорания метана. Затем в пласте происходит разложение/замещение гидратов метана. Метан же и попутные продукты его разложения/замещения добываются через вторую скважину методом снижения давления, после чего метан очищается и подается на электростанцию для дальнейшего сжигания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балабуха А. В. Добыча газогидратов методом понижения давления / А. В. Балабуха, Р. С. Иншаков // International Innovation Research: в 2 ч. 2017. Ч. 1. С. 96-98.
2. Запорожец Е. П. Расчет параметров образования и диссоциации гидратов газообразных углеводородов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Журнал физической химии. 2015. Том 89. № 4. С. 638-643.  
DOI: 10.7868/S0044453715040317
3. Канаяма Р. Опыт Японии в разработке газогидратов и его потенциальное применение в целях коммерческой добычи в РФ / Р. Канаяма, Д. О. Тыртышова // Трансформация мировой энергетики: рыночные механизмы и государственная политика. М.: ИМЭМО РАН, 2016. С. 100-105.
4. Мусакаев Н. Г. Математическая модель и алгоритм решения задачи неизотермической фильтрации газа в пласте с учетом разложения гидрата / Н. Г. Мусакаев, С. Л. Бородин, Д. С. Бельских // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. 2017. Том 9. № 2. С. 22-29. DOI: 10.14529/mmp170203
5. Презентация с пресс-конференции «Финансово-экономическая политика ПАО „Газпром“» (Санкт-Петербург, 28 июня 2018 г.). URL:  
<http://www.gazprom.ru/f/posts/77/684826/presentation-press-conf-2018-06-28-ru.pdf> (дата обращения: 30.10.2018).
6. Birchwood R. Developments in Gas Hydrates / R. Birchwood, J. Dai, D. Shelandar, R. Boswell, T. Collet, A. Cook, S. Dallimore, K. Fujii, Y. Imasato, M. Fukuhara, K. Kusaka, D. Murray, T. Saeki // Oilfield Review Spring. 2010. Vol. 22. No 1. Pp. 18-33.
7. BP Statistical Review of World Energy. June 2018. URL: <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf> (дата обращения: 30.10.2018).

- 
8. Dallimore S. R. Scientific Results from the Mallik 2002 Gas Hydrate Production Research Well Program, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada / S. R. Dallimore, T. S. Collett // Natural Resources Canada: Geological Survey of Canada. Bulletin 585. 2005. 140 p. DOI: 10.4095/220702
  9. Demirbas A. Methane Gas Hydrate / A. Demirbas // Springer. 2010. 185 p. DOI: 10.1007/978-1-84882-872-8
  10. Englezos P. Clathrate Hydrates / P. Englezos // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1993. Vol. 32. No 7. Pp. 1251-1274. DOI: 10.1021/ie00019a001
  11. Fan Shuanshi. Energy Efficiency Simulation of the Process of Gas Hydrate Exploitation from Flue Gas in an Electric Power Plant / Shuanshi Fan, Xi Wang, Xuemei Lang, Yanhong Wang // Natural Gas Industry. 2017. Vol. 37. No 5. Pp. 119-125. (In Chinese). DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2017.05.016
  12. Fan Shuanshi. Recovering Methane from Quartz Sand-Bearing Hydrate with Gaseous CO<sub>2</sub> / Shuanshi Fan, Xi Wang, Yanhong Wang, Xuemei Lang // Journal of Energy Chemistry. 2017. Vol. 26. No 4. Pp. 655-659. DOI: 10.1016/j.jec.2017.04.014
  13. Istomin V. A. Self-Preservation Phenomenon of Gas Hydrates / V. A. Istomin, V. S. Yakushev, N. A. Makhonina, V. G. Kwon, E. M. Chuvalin // Gas Industry of Russia. 2006. No 4. Pp. 16-27.
  14. Liu Weiguo. Experimental Study on the Mechanical Properties of Sediments Containing CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> Hydrate Mixtures / Weiguo Liu, Tingting Luo, Yanghui Li, Yongchen Song, Yiming Zhu, Yu Liu, Jiafei Zhao, Zhaoran Wu, Xiaohu Xu // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2016. Vol. 32. Pp. 20-27. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.03.012
  15. Murphy D. J. Year in Review — EROI or Energy Return on (Energy) Invested / D. J. Murphy, Charles A. S. Hall // Annals of the New York Academy of Sciences. 2010. Vol. 1185. No 1. Pp. 102-118. DOI: 10.1111/j.1749-6632.2009.05282.x
  16. Park Youngjune. Sequestering Carbon Dioxide into Complex Structures of Naturally Occurring Gas Hydrates / Youngjune Park, Do-Youn Kim, Jong-Won Lee, Dae-Gee Huh, Keun-Pil Park, Jaehyoung Lee, Huen Lee // Proceedings of the National Academy of Sciences of USA. 2006. Vol. 103. No 34. Pp. 12690-12694. DOI: 10.1073/pnas.0602251103
  17. Resources to Reserves 2013 — Oil, Gas and Coal Technologies for the Energy Markets of the Future / International Energy Agency, 2013.
  18. Schoderbek D. ConocoPhillips Gas Hydrate Production Test Final Technical Report / D. Schoderbek, H. Farrell, K. Hester, J. Howard, K. Raterman, S. Silpangarmlert, K. L. Martin, B. Smith, P. Klein // NETL and US DOE. 2013. 204 p. DOI: 10.2172/1123878
  19. Schoderbek D. Ignik Sikumi #1, Gas Hydrate Test Well, Successfully Installed on the Alaska North Slope / D. Schoderbek, R. Boswell // Fire in the Ice, NETL Methane Hydrate Newsletter. 2011. Vol. 11. No 1. Pp. 1-5.
  20. Xu Chun-Gang. Effect of Pressure on Methane Recovery from Natural Gas Hydrates by Methane-Carbon Dioxide Replacement / Chun-Gang Xu, Jing Cai, Yi-Song Yu, Ke-Feng Yan, Xiao-Sen Li // Applied Energy. 2018. Vol. 217. Pp. 527-536. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.02.109
  21. Yamamoto K. Production Techniques for Methane Hydrate Resources and Field Test Programs / K. Yamamoto // Journal of Geography. 2009. Vol. 118. No 5. Pp. 913-934. DOI: 10.5026/jgeography.118.913
-

22. Zhang Lunxiang. Enhanced CH<sub>4</sub> Recovery and CO<sub>2</sub> Storage via Thermal Stimulation in the CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Replacement of Methane Hydrate / Lunxiang Zhang, Lei Yang, Jiaqi Wang, Jiafei Zhao, Hongsheng Dong, Mingjun Yang, Yu Liu, Yongchen Song // Chemical Engineering Journal. 2017. Vol. 308. Pp. 40-49.  
DOI: 10.1016/j.cej.2016.09.047
23. Zhang Xuemin. Experimental Study on the Effect of Pressure on the Replacement Process of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> Hydrate below the Freezing Point / Xuemin Zhang, Yang Li, Ze Yao, Jinping Li, Qingbai Wu, Yingmei Wang // Energy & Fuels. 2018. Vol. 32. No 1. Pp. 646-650. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02655
24. Zhao Jiafei. Combined Replacement and Depressurization Methane Hydrate Recovery Method / Jiafei Zhao, Lunxiang Zhang, Xiaoqin Chen, Yi Zhang, Yu Liu, Yongchen Song // Energy Exploration & Exploitation. 2016. Vol. 34. No 1. Pp. 129-139.  
DOI: 10.1177/0144598715623676

**Stanislav L. BORODIN<sup>1</sup>**

**Denis S. BELSKIKH<sup>2</sup>**

**UDC 553.98, 536.42**

## **THE CURRENT STATE OF RESEARCHES RELATED TO THE EXTRACTION OF METHANE FROM A POROUS MEDIUM CONTAINING HYDRATE\***

<sup>1</sup> Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher,  
Tyumen Branch of the Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics  
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
borodin@ikz.ru

<sup>2</sup> Postgraduate Student, University of Tyumen  
bedeser@yandex.ru

### **Abstract**

In the next few decades due to a depletion of traditional gas deposits, a question of using alternative sources of natural gas, such as gas hydrates deposits, might arise. Besides, there is a problem of existing greenhouse effect, which is constantly aggravated by increasing carbon dioxide emissions into the atmosphere. At the same time, carbon dioxide can replace methane in gas hydrates and remain in its stable hydrate state in the reservoir. Therefore, available deposits of hydrates are not only potential sources of energy, but also allow a sequestration (“burial”) of carbon dioxide with simultaneous extraction of methane.

Several “classical” approaches to extract gas from its hydrate are discussed in the article: depressurization method (pressure reduction), thermal impact (temperature increase), and inhibitors’ use. Laboratory and practical experience of those approaches is reviewed, and their advantages and disadvantages are briefly described. Next, the most promising exchange method for simultaneous sequestration of the greenhouse gas and the production of energy

---

\* This research was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant no 18-31-00069).

**Citation:** Borodin S. L., Belskikh D. S. 2018. “The Current State of Researches Related to the Extraction of Methane from a Porous Medium Containing Hydrate”. Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 4, no 4, pp. 131-147.  
DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-4-131-147

---

is studied. The paper includes the results of this method's use in the laboratory and the only practical application currently. The advantage of using a mixture of nitrogen and carbon dioxide for the exchange method was demonstrated, which significantly increases methane extraction degree from its hydrates, which was tested on the first well using this method. Comparing to previous studies reviewing this subject, additional studies related to methane exchange method in hydrates over the last two years were studied.

The exchange method is acknowledged the most effective since it ensures a successful extraction of methane from gas hydrate deposits and a "burial" of greenhouse carbon dioxide. In this case, the highest percentage of methane extraction is observed when a mixture of carbon dioxide and nitrogen is injected into the formation. An additional advantage is the exchange can be combined with depressurization and thermal impact. The most promising for research and further application is the combined method for obtaining energy and disposing of the resulting greenhouse carbon dioxide gas. First, a hot mixture of carbon dioxide and nitrogen from combustion of methane on a power plant is pumped into the reservoir through the first well. Then, decomposition/exchange of methane hydrates occurs in the formation. Methane and associated products of its decomposition/exchange are extracted through the second well by depressurization method, and then the methane is cleaned and fed to the power plant for further combustion.

#### **Keywords**

Gas hydrates, hydrates dissociation, gas production, greenhouse effect, carbon dioxide sequestration, exchange method.

**DOI:** 10.21684/2411-7978-2018-4-4-131-147

---

#### **REFERENCES**

1. Balabukha A. V., Inshakov R. S. 2017. "Dobycha gazogidratov metodom ponizheniya davleniya" [Depressurization Method for Production of Natural Gas from Methane Hydrates Reservoir]. In: International Innovation Research in 2 vols. Vol. 1, pp. 96-98.
2. Zaporozhets E. P., Shostak N. A. 2015. "Calculating the Parameters of Formation and Dissociation for Hydrocarbon Gas Hydrates". Russian Journal of Physical Chemistry A, vol. 89, no 4, pp. 624-629. DOI: 10.1134/S0036024415040299
3. Kanayama R., Tyrtysheva D. O. 2016. "Opyt Yaponii v razrabotke gazogidratov i ego potentsialnoye primeneniye v tselyakh kommercheskoy dobychi v RF [The Experience of Japan in the Development of Gas Hydrates and Its Potential Use for Commercial Production in the Russian Federation]". In: Transformation of World Energy: Market Mechanisms and State Policy, pp. 100-105. Moscow: IMEMO RAN.
4. Musakaev N. G., Borodin S. L., Belskikh D. S. 2017. "Matematicheskaya model' i algoritm resheniya zadachi neizotermicheskoy fil'tratsii gaza v plaste s uchetom razlozheniya gidrata" [Mathematical Model and Algorithm for Solving the Problem of Non-Isothermal Gas Filtration in Reservoir in Case of Hydrate Decomposition].

- Bulletin of the South Ural State University, series “Mathematics. Mechanics. Physics”, vol. 9, no 2, pp. 22-29. DOI: 10.14529/mmp170203
5. Presentation from Press Conference “Gazprom’s Financial and Economic Policy”. Saint Petersburg, June 28, 2018. Accessed on 30 October 2018.  
<http://www.gazprom.com/f/posts/70/259502/presentation-press-conf-2018-06-28-en.pdf>
  6. Birchwood R., Dai J., Shelander D., Boswell R., Collet T., Cook A., Dallimore S., Fujii K., Imasato Y., Fukuhara M., Kusaka K., Murray D., Saeki T. 2010. “Developments in Gas Hydrates”. Oilfield Review, Spring, vol. 22, no 1, pp. 18-33.
  7. BP Statistical Review of World Energy June 2018. Accessed on 30 October 2018.  
<https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>
  8. Dallimore S. R., Collett T. S. 2005. “Scientific Results from the Mallik 2002 Gas Hydrate Production Research Well Program, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada”. Natural Resources Canada: Geological Survey of Canada, bulletin 585. DOI: 10.4095/220702
  9. Demirbas A. 2010. Methane Gas Hydrate. Springer. DOI: 10.1007/978-1-84882-872-8
  10. Englezos P. 1993. “Clathrate hydrates”. Ind. Eng. Chem. Res, vol. 32, no 7, pp. 1251-1274. DOI: 10.1021/ie00019a001
  11. Fan Shuanshi, Wang Xi, Lang Xuemei, Wang Yanhong. 2017. “Energy Efficiency Simulation of the Process of Gas Hydrate Exploitation from Flue Gas in an Electric Power Plant”. Natural Gas Industry, vol. 37, no 5, pp. 119-125. DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2017.05.016 (In Chinese.)
  12. Fan Shuanshi, Wang Xi, Wang Yanhong, Lang Xuemei. 2017. “Recovering Methane from Quartz Sand-Bearing Hydrate with Gaseous CO<sub>2</sub>”. Journal of Energy Chemistry, vol. 26, no 4, pp. 655-659. DOI: 10.1016/j.jec.2017.04.014
  13. Istomin V. A., Yakushev V. S., Makhonina N. A., Kwon V. G., Chuvilin E. M. 2006. “Self-Preservation Phenomenon of Gas Hydrates”. Gas Industry of Russia, no 4, pp. 16-27.
  14. Liu Weiguo, Luo Tingting, Li Yanghui, Song Yongchen, Zhu Yiming, Liu Yu, Zhao Jiafei, Wu Zhaoran, Xu Xiaohu. 2016. “Experimental Study on the Mechanical Properties of Sediments Containing CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> Hydrate Mixtures”. Journal of Natural Gas Science and Engineering, vol. 32, pp. 20-27. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.03.012
  15. Murphy D. J., Hall A. S. Charles. 2010. “Year in Review-EROI or Energy Return on (Energy) Invested”. Annals of the New York Academy of Sciences, vol. 1185, no 1, pp. 102–118. DOI: 10.1111/j.1749-6632.2009.05282.x
  16. Park Youngjune, Kim Do-Youn, Lee Jong-Won, Huh Dae-Gee, Park Keun-Pil, Lee Jaehyoung, Lee Huen. 2006. “Sequestering Carbon Dioxide into Complex Structures of Naturally Occurring Gas Hydrates”. Proceedings of the National Academy of Sciences of USA, vol. 103, no 34, pp. 12690-12694. DOI: 10.1073/pnas.0602251103
  17. International Energy Agency. 2013. Resources to Reserves 2013 — Oil, Gas and Coal Technologies for the Energy Markets of the Future.
  18. Schoderbek D., Farrell H., Hester K., Howard J., Raterman K., Silpngarmlert S., Martin K. L., Smith B., Klein P. 2013. “ConocoPhillips Gas Hydrate Production Test Final Technical Report”. NETL and US DOE. DOI: 10.2172/1123878
  19. Schoderbek D., Boswell R. 2011. “Ignik Sikumi #1, Gas Hydrate Test Well, Successfully Installed on the Alaska North Slope”. Fire in the Ice, NETL Methane Hydrate Newsletter, vol. 11, no 1, pp. 1-5.

20. Xu Chun-Gan, Cai Jing, Yu Yi-Son, Yan Ke-Feng, Li Xiao-Sen. 2018. "Effect of Pressure on Methane Recovery from Natural Gas Hydrates by Methane-Carbon Dioxide Replacement". *Applied Energy*, vol. 217, pp. 527-536.  
DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.02.109
21. Yamamoto Koji. 2009. "Production Techniques for Methane Hydrate Resources and Field Test Programs". *Journal of Geography*, vol. 118, no 5, pp. 913-934.  
DOI: 10.5026/jgeography.118.913
22. Zhang Lunxiang, Yang Lei, Wang Jiaqi, Zhao Jiafei, Dong Hongsheng, Yang Mingjun, Liu Yu, Song Yongchen. 2017. "Enhanced CH<sub>4</sub> Recovery and CO<sub>2</sub> Storage via Thermal Stimulation in the CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Replacement of Methane Hydrate". *Chemical Engineering Journal*, vol. 308, pp. 40-49. DOI: 10.1016/j.cej.2016.09.047
23. Zhang Xuemi, Li Yang, Yao Ze, Li Jinping, Wu Qingbai, Wang Yingmei. 2018. "Experimental Study on the Effect of Pressure on the Replacement Process of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> Hydrate below the Freezing Point". *Energy & Fuels*, vol. 32, no 1, pp. 646-650.  
DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02655
24. Zhao Jiafei, Zhang Lunxiang, Chen Xiaoqin, Zhang Yi, Liu Yu, Song Yongchen. 2016. "Combined Replacement and Depressurization Methane Hydrate Recovery Method". *Energy Exploration & Exploitation*, vol. 34, no 1, pp. 129-139.  
DOI: 10.1177/0144598715623676