Геофизические технологии, № 3, 2019, с. 4–12

www.rjgt.ru

doi: 10.18303/2619-1563-2019-3-4

УДК 550.32

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТАПОВ ДИССОЦИАЦИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ДАННЫХ МЕТОДА ЯМР-РЕЛАКСОМЕТРИИ

М.Й. Шумскайте¹, А.Ю. Манаков², В.Н. Глинских^{1,3}, А.Д. Дучков¹

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 3, Россия, ²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Россия, ³Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия, e-mail: shumskaitemi@ipgg.sbras.ru

Рассмотрена модель синтетических газовых гидратов в кварцевых гранулах с использованием раствора тетрагидрофурана на основе дистиллированной воды. Выполнен анализ ЯМР-характеристик гидрата тетрагидрофурана в модели глинистого песчаника. Установлены этапы диссоциации гидрата без учета вклада воды и показано, что метод ЯМР-релаксометрии чувствителен к содержанию глинистой компоненты. Полученные результаты позволяют более детально изучать процессы гидратообразования в реальных горных породах и их физические характеристики.

Газовые гидраты; каолин; релаксационные характеристики; фазовый переход; ядерный магнитный резонанс

DETERMINATION OF DISSOCIATION STAGE OF GAS HYDRATES BASED ON THE ANALYSIS OF NMR RELAXOMETRY METHOD DATA

M.Y. Shumskayte¹, A.Yu. Manakov^{2,3}, V.N. Glinskikh^{1,3}, A.D. Duchkov¹

¹Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Koptyug Ave., 3, Novosibirsk, 630090, Russia,

²Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Lavrentiev Ave., 3, Novosibirsk, 630090, Russia,

³Novosibirsk State University, Pirogova Str., 1, Novosibirsk, 630090, Russia,

e-mail: shumskaitemi@ipgg.sbras.ru

A model of synthetic gas hydrates in a mixture of quartz pellets is considered using by tetrahydrofuran solution based on distilled water. The analysis of the NMR-characteristics of tetrahydrofuran hydrate in clayed sand is performed. The stages of hydrate dissociation excluding water contribution are established and it is shown that the NMR-relaxometry method is sensitive to the clay content. The obtained results allow us to more detailed study the processes of hydrate formation in real reservoir rocks and their physical characteristics.

Gas hydrates; kaolin; relaxation characteristics; phase change; nuclear magnetic resonance

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня эффект ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широко используется в разных областях научных исследований для изучения свойств, структуры и состояния вещества и успешно применяется при петрофизических исследованиях керна и физико-химических исследованиях пластовых флюидов [Шумскайте, Глинских, 2015; Шумскайте и др., 2017; Тураханов и др., 2017]. Несмотря на изменчивость ЯМР-характеристик, сигналы от разных типов пород и флюидов часто можно спрогнозировать или определить при наличии данных лабораторных измерений [Howard, 1998; Шумскайте, Глинских, 2016]. В настоящее время интерес исследователей вызывает возможность использования метода ЯМР для изучения нетрадиционных источников углеводородов — тяжелой нефти и битума, газовых гидратов и насыщенного метаном угля [Gough, Davidson, 1971; Aichele et al., 2009; Yao et al., 2014].

Газовые гидраты (клатраты) — это кристаллические соединения, образующиеся при взаимодействии воды и газа при повышенных давлениях и, как правило, при температурах ниже комнатной. В земной коре скопления гидратов могут образовываться в донных осадках акваторий на глубинах более 250 м, а также в многолетнемерзлых породах на глубинах 250—1000 м [Соловьев, 2002]. Модельные гидратосодержащие породы изучаются разными геофизическими методами на предмет определения их акустических, электрофизических и тепловых свойств. Наиболее полное описание результатов подобных исследований в ИНГГ СО РАН, методов и аппаратуры приведено в работах А.Д. Дучкова с коллегами [Дучков и др., 2017; 2018; 2019].

Сегодня в мире предпринимаются значительные усилия, направленные на поиски и разведку скоплений и месторождений природных газовых гидратов как на суше, так и в акваториях. Знание физических свойств имеет важное значение, так как способствует выявлению закономерностей образования и разложения газовых гидратов в земной коре, построению более реалистичных моделей газогидратонакопления в разных геологических условиях и созданию предпосылок для разработки технологий освоения газогидратных залежей. Для изучения физических свойств создаются специальные лабораторные установки, которые позволяют сначала формировать гидратосодержащие образцы (ГСО), а затем измерять их характеристики. Наиболее сложной из перечисленных задач является формирование искусственных ГСО, соответствующих реальным геологическим объектам. Разными научными коллективами предложено значительное число методик получения искусственных ГСО [Манаков, Дучков, 2017; Дучков и др., 2018; 2019], однако единого подхода здесь к настоящему времени не выработано. В первую очередь, это связано с многообразием природных объектов (разные по составу, строению и текстуре горные породы).

Для развития геофизических методов исследований залежей газовых гидратов в первую очередь необходимо понять, какие процессы происходят на границе взаимодействия гидрат-порода, какими свойствами обладают подобные образцы. Это возможно сделать только в лабораторных условиях на простых искусственных образцах, передающих основные особенности поведения газовых гидратов. При этом, прежде чем начинать изучение сложнопостроенных горных пород, содержащих газовые гидраты, необходимо провести эксперименты с более простыми образцами, как например, кварцевые гранулы и их смесь с глиной, которые бы моделировали реальную горную породу.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей работе лабораторным методом ЯМР-релаксометрии исследуются образцы гидрата водного раствора тетрагидрофурана (ТГФ) в песке, для которых изучается температурная зависимость ЯМР-параметров при диссоциации гидрата при атмосферном давлении. В природе гидрата ТГФ не существует, но благодаря возможности получить его при понижении температуры гомогенного раствора и близости физических свойств к свойствам гидратов углеводородных газов, гидрат ТГФ широко используется при лабораторном моделировании ГСО. Преимуществом использования гидрата ТГФ является возможность проведения исследования при атмосферном давлении, что значительно упрощает эксперимент.

ЯМР-измерения проводятся на релаксометре «МСТ-05» с рабочей частотой 2,2 МГц и индукцией магнитного поля 55 мТл при температуре 25 °C [Муравьев, Доломанский, 2010; Шумскайте, Глинских, 2016]. Начальная амплитуда регистрируемого ЯМР-сигнала пропорциональна числу поляризованных ядер водорода и соответствует общему водородосодержанию (НІ) образца. Погрешность оценки НІ определяется временем намагничивания (поляризации) и временем между импульсами и не превышает 3 % [Coates et al., 1999; Джафаров и др., 2002].

Результаты ЯМР-исследований ГСО позволяют проследить основные этапы диссоциации гидрата при повышении температуры. Это объясняется тем, что метод ЯМР чувствителен к количеству подвижного водорода в поровом пространстве образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение процессов диссоциации газовых гидратов проводилось в два этапа. На первом этапе выполнялись ЯМР-исследования смеси водного раствора ТГФ с песком, на втором – со смесью кварцевых гранул с каолиновой глиной (4 и 8 % по массе), как упрощенной модели образца горной породы. Наличие глины, ввиду ее поверхностных свойств, влияет на свойства гидрата и количество связанной воды. Отметим, что при изготовлении водного раствора ТГФ используется как обычная дистиллированная вода, так и тяжелая (D₂O), чтобы при проведении ЯМР-исследований в последнем случае регистрировать сигнал только от ТГФ.

Первый этап. Водный раствор ТГФ смешивается с песком, замораживается в жидком азоте и затем проводятся поэтапные ЯМР-измерения при оттаивании образца с измерением его температуры термопарой на установке, показанной на рис. 1. Стеклянная трубка нужна для того, чтобы образец нагревался медленно и постепенно.

В работе используется 20 мас % раствор ТГФ. Состав гидрата ТГФ*17H₂O соответствует 19,1 мас % ТГФ, при такой концентрации весь раствор переходит в гидрат. Поскольку образование гидрата ТГФ из растворов замедленно, особенно в богатой водой области, подготовленные образцы хранились в течении длительного времени (месяц и более) в герметически закрытых контейнерах для перекристаллизации образцов и максимально полного образования гидрата. Небольшой избыток ТГФ берется, чтобы скомпенсировать его потери на испарение при приготовлении образца. Известно, что растворенный кислород существенно влияет на времена релаксации протонов в растворе. Поэтому перед

приготовлением образца вода и ТГФ подвергаются дегазации под вакуумом. Приготовление раствора и образца для исследования проводится в атмосфере гексафторида серы, чтобы избежать контакта раствора с воздухом и растворения кислорода в жидкой фазе. Образец готовится всыпанием песка в раствор ТГФ таким образом, что существенного захвата газовой фазы не происходит. Это делается для получения образцов с полным водонасыщением. Содержание раствора ТГФ в образце составляет около 15 мас %.

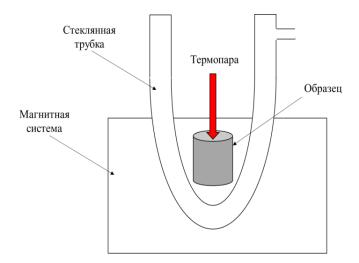


Рис. 1. Принципиальная схема измерительной ячейки

Процесс диссоциации гидрата ТГФ можно изучать по изменению водородосодержания, а также по характерному изменению спектров времен поперечной релаксации (рис. 2, 3).

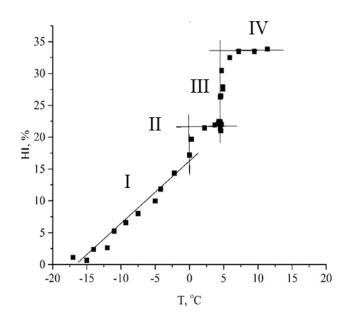


Рис. 2. Стадии диссоциации гидрата ТГФ на примере изменения водородосодержания образца в процессе оттаивания

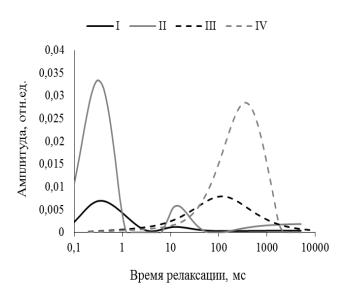


Рис. 3. Спектры времен поперечной релаксации образца с гидратом в процессе оттаивания

На рисунках видно, что первая стадия (первые 16 мин от начала эксперимента) характеризуется увеличением HI (рис. 2), при этом на спектре времен релаксации наблюдается бимодальность (рис. 3). На этом этапе сигнал, вероятно, определяется двумя фазами — гидратом ТГФ и льдом. На второй стадии (16–25 мин) HI увеличивается, амплитуда спектра времен релаксации увеличивается, спектр остается бимодальным. Можно сделать предположение, что происходит плавление льда и образование свободной воды на границе с гидратом ТГФ. На третьей стадии (25–66 мин) значительно увеличиваются HI и среднее логарифмическое времени поперечной релаксации (T_2^{LM}), спектр становится одномодальным. Вероятно, это связано с разрушением гидрата ТГФ. Последняя стадия характеризуется максимальными и постоянными значениями HI и T_2^{LM} , спектр остается одномодальным. Гидрат ТГФ полностью разрушается, регистрируется постоянный ЯМР-сигнал от ТГФ и воды.

Второй этап. Раствор ТГФ смешивается со смесью кварцевых гранул (диаметр 70–110 мкм) и каолина, замораживается в жидком азоте, что необходимо для наработки гидратов, и затем проводятся поэтапные ЯМР-измерения. В табл. 1 приведены основные физические характеристики исследуемых образцов.

Таблица 1 Физические характеристики исследуемых образцов

| Номер | | Массовое | Объемное |
|---------|--|------------|------------|
| образца | Состав образца | содержание | содержание |
| | | гидрата, % | гидрата, % |
| 1 | Кварцевые гранулы, водный раствор ТГФ | 22,2 | 39 |
| 2 | Кварцевые гранулы, 4 % каолина, водный раствор ТГФ | 20,7 | 37 |
| 3 | Кварцевые гранулы, 8 % каолина, водный раствор ТГФ | 19,8 | 36 |
| 4 | Кварцевые гранулы, раствор ТГФ на основе тяжелой | 21,88 | 39 |
| | воды (D₂O) | | |

Для всех образцов вид получаемых спектров по временам поперечной релаксации и их изменения с температурой не имели принципиальных качественных отличий, менялись лишь амплитуда и положение основных пиков. Рассмотрим, как ведут себя спектры по временам поперечной релаксации для образцов с содержанием каолиновой глины (4 и 8 % по массе – образцы 2 и 3) и насыщенных тяжелой водой (образец 4) по сравнению с чистыми кварцевыми гранулами, содержащими гидрат ТГФ на основе дистиллированной воды (образец 1) (рис. 4).

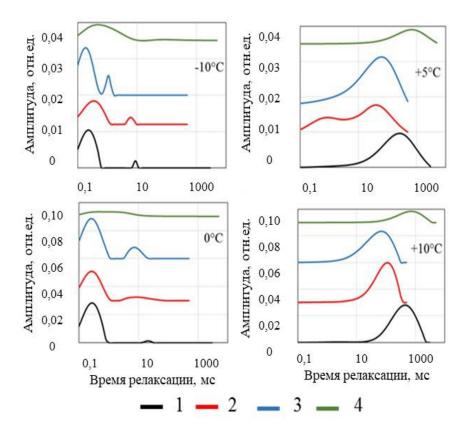


Рис. 4. Спектры по временам поперечной релаксации исследуемых образцов при разных температурах (номера образцов из табл. 1)

Видно, что амплитуды спектров всех образцов примерно одинаковые, кроме образца с тяжелой водой – его амплитуда для всех температур меньше в 2,5–3 раза, что объясняется меньшим количеством молекул водорода, сигнал регистрируется только от ТГФ. При отрицательных температурах на всех спектрах присутствует твердотельная компонента с временами релаксации порядка 1 мс. Это указывает на остаточную подвижность молекул даже при низких температурах, которая может быть связана с образованием водородных связей между ТГФ и водой. Дальнейшее нагревание образцов до 0 °С приводит к сдвигу второго пика для образца, содержащего 8 % каолина, в область времен 10 мс. Вероятно, это связано с дополнительной энергией на границе каолин–гидрат, где подвижные молекулы появляются раньше по сравнению с другими образцами. При температуре фазового перехода гидрата ТГФ (4,5–5 °С) для всех образцов характерно наличие одного пика на временах 300 мс для образца 1, 50 мс для образца 2 и 70 мс для образца 3. При температуре 10 °С пики находятся на временах 500, 100 и 70 мс,

соответственно. Значения времен релаксации при этом определяются размером поровых каналов в исследуемом образце, а также площадью удельной поверхности минеральной компоненты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что по ЯМР-характеристикам (водородосодержание, времена поперечной релаксации, амплитуда и ширина спектров) можно определять основные этапы диссоциации газовых гидратов. Полученные результаты позволяют более детально изучать процессы гидратообразования в реальных горных породах и их физические свойства.

Экспериментально установлено, что метод ЯМР оказывается чувствительным даже к незначительному количеству глины в образце (4 %). Наличие каолина приводит к уменьшению времен релаксации образца, когда гидрат распадается (температура >5 °C), за счет появления большего количества связанной воды, амплитуда спектров при этом практически не изменяется. Образец с тяжелой водой описывается теми же значениями времен релаксации, что и образец на основе дистиллированной воды, но с меньшей амплитудой, поскольку вклад от подвижных протонов воды значительно больше, чем от протонов ТГФ.

Работа выполнена в рамках проекта № 18 «Изучение физико-химических свойств гидратосодержащих пород для развития дистанционных методов обнаружения и характеристики природных скоплений газовых гидратов» в рамках Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН «Междисциплинарные интеграционные исследования» на 2018–2020 гг.

ЛИТЕРАТУРА

Джафаров И.С., Сынгаевский П.Е., Хафизов С.Ф. Применение метода ядерного магнитного резонанса для характеристики состава и распределения пластовых флюидов. – М.: Химия, 2002. – 439 с.

Дучков А.Д., Дугаров Г.А., Дучков А.А., Дробчик А.Н. Лабораторные исследования скорости и поглощения ультразвуковых волн в песчаных образцах, содержащих воду/лед, гидраты метана и тетрагидрофурана // Геология и геофизика. – 2019. – Т. 60, № 2. – С. 230–242.

Дучков А.Д., Дучков А.А., Дугаров Г.А., Дробчик А.Н. Скорости ультразвуковых волн в песчаных образцах, содержащих воду, лёд или гидраты метана и тетрагидрофурана (лабораторные измерения) // Доклады РАН. – 2018. – Т. 478, № 1. – С. 94–99.

Дучков А.Д., Дучков А.А., Пермяков М.Е., Манаков А.Ю., Голиков Н.А., Дробчик А.Н. Лабораторные измерения акустических свойств гидратосодержащих песчаных образцов (аппаратура, методика и результаты) // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58, № 6 – С. 900–914.

Манаков А.Ю., Дучков А.Д. Лабораторное моделирование гидратообразования в горных породах (обзор) // Геология и геофизика. − 2017. − Т. 58, №2. − С. 290–307.

Муравьев Л.А., Доломанский Ю.К. Программное обеспечение ЯМР-релаксометра // Уральский геофизический вестник. – 2010. – № 1 (16). – С. 33–39.

Соловьев В.А. Глобальная оценка количества газа в субмаринных скоплениях газовых гидратов // Геология и геофизика. – 2002. – Т. 43, № 7. – С. 648–661.

Тураханов А.Х., Глинских В.Н., Каширцев В.А., Фурсенко Е.А., Шумскайте М.Й. Экспрессисследование реологических свойств и группового состава углеводородов методом ЯМР-релаксометрии // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2017. – Т. 12, № 3. – 15 с.

Шумскайте М.Й., Глинских В.Н., Бортникова С.Б., Харитонов А.Н., Пермяков В.С. Лабораторное изучение жидкостей, выносимых из скважины, методом ЯМР-релаксометрии // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328, № 2. – С. 59–66.

Шумскайте М.Й., Глинских В.Н. Анализ влияния объемного содержания и типа глинистых минералов на релаксационные характеристики песчано-алевритовых образцов // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2015. – № 7. – С. 35–38.

Шумскайте М.Й., Глинских В.Н. Изучение удельной поверхности водонасыщенных песчано-алевритовых пород по данным ЯМР-релаксометрии [Электронный ресурс] // Тюмень–2015: Глубокие горизонты науки и недр: Материалы 4-й междунар. науч.-практ. конф. – Тюмень: EAGE, 2015. – PP02.

Шумскайте М.Й., Глинских В.Н. Экспериментальное исследование зависимости ЯМР-характеристик от удельной поверхности и удельного электрического сопротивления песчано-алевритоглинистых образцов // Геология и геофизика. – 2016. – Т. 57, № 10. – С. 1911–1918.

Aichele C.P., Chapman W.G., Rhyne L.D., Subramani H.J., Montesi A., Creek J.L., House W. Nuclear magnetic resonance analysis of methane hydrate formation in water-in-oil emulsions // Energy Fuels. – 2009. – Vol. 23, No. 2. – P. 835–841.

Coates G.R., Xiao L.H., Prammer M.G. NMR logging. Principles and applications. – Houston: Halliburton Energy Services, 1999. – 342 p.

Freedman R., Heaton N., Flaum M., Hirasaki G., Flaum C., Hurlimann M. Wettability saturation and viscosity from NMR measurements // SPE Journal. – 2003. – Vol. 8. – P. 317–327.

Gough S.R., Davidson D.W. Composition of tetrahydrofuran hydrate and the effect of pressure on the decomposition // Canadian Journal of Chemistry. – 1971. – Vol. 49, No. 16. – P. 2691–2699.

Howard J.J. Quantitative estimates of porous media wettability from proton NMR measurements // Magnetic Resonance Imaging. – 1998. – Vol. 16, No. 5. – P. 529–533.

Yao Y., Liu D., Xie S. Quantitative characterization of methane adsorption on coal using a low-field NMR relaxation method // International Journal of Coal Geology. – 2014. – Vol. 131. – P. 32–40.

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

ШУМСКАЙТЕ Мария Йоновна — кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории многомасштабной геофизики ИНГГ СО РАН. Область научных интересов: ядерный магнитный резонанс, петрофизические параметры пород-коллекторов, физико-химические свойства пластовых флюидов, газовые гидраты.

МАНАКОВ Андрей Юрьевич – доктор химических наук, доцент, заведующий лаборатории клатратных соединений ИНХ СО РАН. Область научных интересов: физико-химия клатратов как раздел супрамолекулярной химии.

ГЛИНСКИХ Вячеслав Николаевич — доктор физико-математических наук, чл.-корр. РАН, заведующий лабораторией многомасштабной геофизики ИНГГ СО РАН. Область научных интересов: численные методы решений прямых и обратных задач электродинамики.

ДУЧКОВ Альберт Дмитриевич – доктор геолого-минералогических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории естественных геофизических полей ИНГГ СО РАН. Область научных интересов: геотермия, газовые гидраты.