

УДК 347.736.5

ПРОЕКТЫ ПО ЗАХОРОНЕНИЮ CO₂ В ГАЗОГИДРАТНЫХ РЕЗЕРВУАРАХ: ОБЗОР МИРОВОГО ОПЫТА

✉ Смирнов Ю. Ю., Матвеева Т. В., Чернова И. Г.

ФГБУ «ВНИИОкеангеология», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: y.y.smirnov@@mail.ru

В докладе рассмотрены основные этапы изучения процесса секвестрации (захоронения) CO₂ в газогидратных резервуарах на примере зарубежных исследовательских проектов. Дан обзор технологий секвестрации углекислого газа в метаногидратных резервуарах с середины 90-х гг. XX в. в Японии и США, являющихся пионерами таких долгосрочных исследований, положенных в основу полевых испытаний технологии секвестрации в газовых гидратах на Северном склоне Аляски. Отмечено, что научно-исследовательские проекты в области секвестрации диоксида углерода в морских газогидратных резервуарах имеют все шесть стран (за исключением России), лидирующие по объему валового внутреннего продукта, рассчитанного по паритету покупательной способности.

Ключевые слова: газовые гидраты, секвестрация, диоксид углерода, CO₂.

GLOBAL EXPERIENCE IN CO₂ SEQUESTRATION PROJECTS IN GAS HYDRATE RESERVOIRS

✉ Smirnov Yu. Yu., Matveeva T. V., Chernova I. G.

FSBI “VNIIOkeangeologia”, St. Petersburg, Russia

The report delves into the key stages of investigating the process of CO₂ sequestration within gas hydrate formations, exemplifying this through a review of foreign research initiatives. A comprehensive analysis of carbon dioxide storage techniques within methane hydrate reservoirs was initiated in the mid-1990s by Japan and the United States, pioneering nations in this domain, laying the groundwork for subsequent field experiments in Alaska’s Arctic region. It is worth noting that research endeavors in the realm of CO₂ storage in marine gas hydrates encompass all six nations (excluding Russia) that lead in terms of GDP calculated using purchasing power parity.

Key words: gas hydrates, sequestration, carbon dioxide, CO₂.

Введение. Секвестрация или захоронение CO₂ в естественных морских газогидратных резервуарах является частью обобщающего понятия «геологическое захоронение диоксида углерода» — одним из возможных вариантов его захоронения. Как и все, что касается нетрадиционных ресурсов углеводородов в нашей стране, проблема захоронения CO₂ в газогидратных резервуарах наименее изучена. Возможность же захоронения двуокиси углерода именно в морских газогидратных резервуарах и вовсе в отечественной литературе рассматривается лишь в единичных работах. Цель данного исследования — оценить зарубежный опыт по захоронению диоксида углерода в природных морских газогидратных резервуарах.

Методики секвестрации. Идея замены CO_2 на CH_4 в газовых гидратах была впервые выдвинута в статье 1996 г. [1]. Концепция предполагала закачку в гидратосодержащий горизонт CO_2 , который приходит в равновесие с гидратом метана. Процесс замещения метана углекислым газом в газовых гидратах происходит за счет различий в химической аффинности этих газов к кубической гидратной структуре KS-1. Углекислый газ имеет более высокую аффинность к гидратной структуре по сравнению с метаном. Это означает, что он более склонен к гидратообразованию. Когда CO_2 инъецируется в систему, он конкурирует с метаном за место в гидратной структуре, и, таким образом, метан постепенно вытесняется из кристаллической решетки воды и залежи в целом. Предполагалось, что данный метод не только обеспечивает хранение CO_2 , но также стабилизирует дно океана, так как гидрат CO_2 термодинамически более стабилен, чем гидрат метана при температурах ниже 283 К [2]. Недостатком данной методики является небольшая скорость замещения молекул одного газа на другой в структуре гидрата. На изучении кинетики реакции впервые остановились в работе [3], используя метод рамановской спектроскопии, который подтверждал реакцию обмена молекулами-гостями на границе раздела твердой и газовой фаз. Механизм обмена был медленный, а сама реакция занимала несколько дней. В связи с этим были предложены новые концепции повышения извлечения гидратного метана за счет закачки в пласт микроэмульсии из CO_2 и воды при температуре выше точки устойчивости гидрата метана [4]. В работе [5] было предложено извлекать метан путем добавления в пласт газовой смеси, содержащей N_2 и CO_2 . Именно этот способ лег в основу первого натурального эксперимента по секвестрации углекислого газа в газогидратный резервуар на Северном склоне Аляски в 2012 г. Следующий метод добычи газа из гидратов сочетал паровую конверсию метана на смесь CO_2/H_2 [6]. Схема метода показана на рисунке.

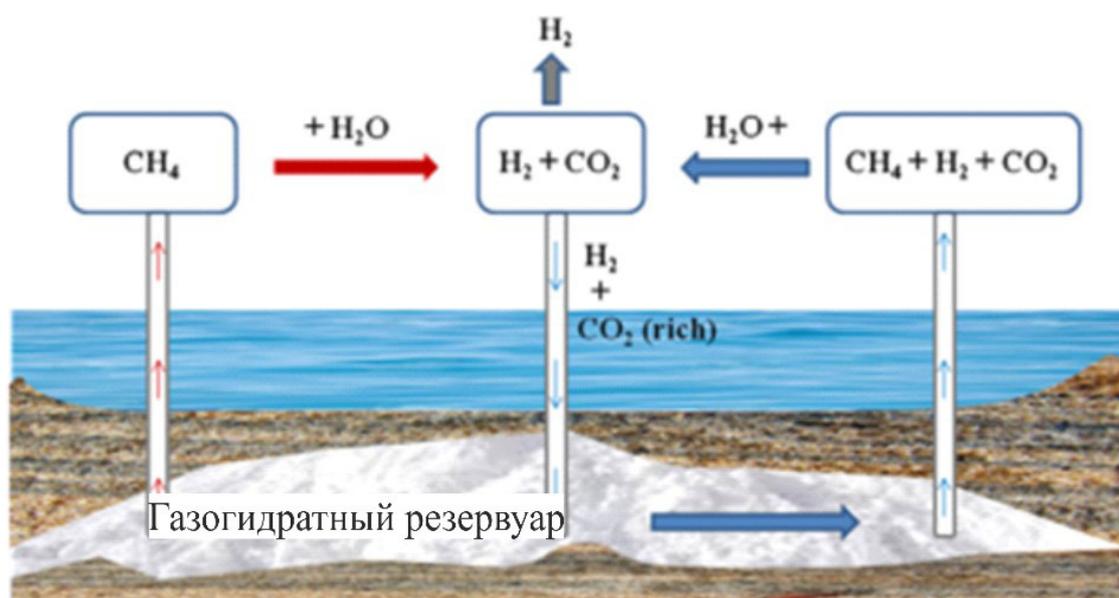


Схема получения водорода из газогидратного пласта [6], с изменениями

Полученный метан из отложений отправляется на закрытую платформу, где переводится в CO_2 и H_2 посредством парового риформинга. После извлечения части водорода оставшаяся газовая смесь повторно закачивается в гидратосодержащие отложения для циклического производства метана. CO_2 и H_2 снижают парциальное давление CH_4 , тем самым нарушая фазовое равновесие гидрата метана, приводя к его диссоциации. Углекислый газ повторно закачивается в гидратный слой для замещения метана и формирования гидрата CO_2 .

История исследований. Начатый японцами в середине — конце 90-х гг. XX в. до середины нулевых процесс по изучению секвестрации CO_2 в метаногидратных залежах [1, 2] сначала получил свое развитие в работах специалистов из США [4], а в 2010-е и вплоть до настоящего времени — китайских [6] и индийских исследователей, аффилированных в том числе и с западными институтами [7]. Основным научным «хабом» по разработке технологий секвестрации на начало тысячелетия стали США. Значительная доля исследований в области газовых гидратов, включая возможности использования метановых гидратов для секвестрации CO_2 , ведется в лабораториях, аффилированных с Национальной лабораторией энергетических технологий (National Energy Technology Laboratory — NETL) [<https://www.netl.doe.gov/>]. При этом все научно-исследовательские программы, организуемые на государственном уровне, так или иначе выполнялись с широким международным участием представителей Японии, Индии и других стран. США провели тщательную аналитическую работу по оценке состояния своих научных отраслей и на основе уже имеющихся научно-производственных мощностей запустили ряд долговременных исследовательских программ, определивших современное состояние технологий секвестрации CO_2 . Благодаря гибкой системе финансирования науки, привлечению иностранного капитала, а также партнерству со стороны частного бизнеса американцы добились финансирования отдельных проектов на уровне миллионов или десятков миллионов долларов США/финансовый год и провели первое полевое испытание по секвестрации диоксида углерода в геологическом газогидратном резервуаре [8].

Еще одним проектом, включающим натурные эксперименты, является проект GEOMAR (Германия) под названием SUGAR (Submarine GAs hydrate Reservoirs) [9]. Проект SUGAR является одной из самых значимых европейских и мировых инициатив по захоронению углекислого газа в морских газогидратных резервуарах.

Перечисленные проекты и значительные капиталовложения из бюджетов зарубежных стран показывают, что секвестрация углекислого газа в метановых газовых гидратах представляет собой актуальный и перспективный метод снижения уровня CO_2 в атмосфере, обеспечивая в перспективе как экологические, так и экономические выгоды.

Расчет ЗСГГ гидратов CO_2 . Для оценки секвестрационного потенциала Арктики была построена циркумполярная карта зоны стабильности гидратов углекислого газа, пользуясь равновесными кривыми гидратообразования по [10]. Согласно данной карте, мощность зоны стабильности гидратов диоксида углерода приблизительно в два раза меньше, чем метана, что, однако, не лишает ее широкого распространения как на шельфе для гидратов криогенного типа, так и в глубоководной части.

Заключение. За рубежом действует множество программ, направленных на изучение возможности секвестрации CO_2 в морские газогидратные резервуары. Экономические экологические выгоды от данной методики секвестрации находятся на стадии оценки, но ее потенциал более обоснован учреждением широкого спектра научных программ. Фактически все страны из списка топ-10 по ВВП (ППС) так или иначе вовлечены в научно-исследовательские программы по секвестрации CO_2 в газовых гидратах. При этом из первых шести стран (КНР, США, Индия, Япония, РФ, ФРГ) пять имеют долгосрочные научно-исследовательские проекты национального уровня, посвященные газовым гидратам и секвестрации диоксида углерода в них. Российская Федерация единственная из первой шестерки, кто аналогичной программы не имеет, хотя по геологическим и термобарическим условиям российские акватории характеризуются широким распространением морских газогидратных резервуаров и обладают колоссальным потенциалом для реализации подобных проектов.

Список литературы / References

1. Ohgaki K., Takano K., Sangawa H., Matsubara T., Nakano S. Methane Exploitation by Carbon Dioxide From Gas Hydrates – Phase Equilibria for CO_2 - CH_4 Mixed Hydrate System // J. Chem. Eng. 1996.
2. Masaki O., Yuki A., Masaru W. et al. Methane recovery from methane hydrate using pressurized CO_2 // Fluid Phase Equilibria. 2005. P. 553–559.
3. Uchida T., Takeya S., Ebinuma T., Narita H. Replacing Methane with CO_2 in Clathrate Hydrate: Observations Using Raman Spectroscopy // In Proceedings of the Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. 2001. P. 523–527.
4. McGrail B. P., Zhu T., Hunter R. B., White M. D., Patil S. L., Kulkarni A. S. A New Method for Enhanced Production of Gas Hydrates with CO_2 / Gas Hydrates: Energy Resource Potential and Associated Geologic Hazards. 2004.
5. Park Y., Kim D.-Y., Lee J. et al. Sequestering carbon dioxide into complex structures of naturally occurring gas hydrates // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2006. Vol. 103, N 32. P. 1–5.
6. Wang X.-H., Sun Y.-F., Wang Y.-F., Li, N., Su C.-Y., Chen G.-J., Liu B., Yang L.-Y. Gas production from hydrates by CH_4 - CO_2/H_2 replacement // Applied Energy. 2017. Vol. 188 (C). P. 305–314.
7. Pandey G., Poothia T., Kumar A. Hydrate based carbon capture and sequestration (HBCCS): An innovative approach towards decarbonization // Applied Energy. 2022. Vol. 326.
8. National Energy Technology Laboratory: <https://www.netl.doe.gov/> (доступ/accepted: 15.07.2024).
9. Submarine Gas Hydrate Reservoirs: <https://www.geomar.de> (доступ/accepted: 15.07.2024).
10. Sloan E. D. Gas hydrates: review of physical/chemical properties // Energy & Fuels. 1998. Vol. 12, N 2. P. 191–196.